EPS
ANN. /3 (2)

DR. 2 Nº 714

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LVII.

IMPRIMERIE DE E. J. BAILLY ET Cie,

PLACE SORBONNE, N° 2.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

TOME CINQUANTE-SEPTIÈME.

A PARIS,

CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,

RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

1834.

Digitized by the Internet Archive
in 2019 with funding from
Wellcome Library

https://archive.org/details/s3id13208260

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Mesure absolue de l'Intensité du Magnétisme terrestre ;

PAR CHARLES FRÉDÉRIC GAUSS.

Gœttingue 1833.

Pour déterminer complétement la force magnétique de la terre dans un lieu donné, trois élémens sont nécessaires : la déclinaison, ou l'angle compris entre le plan dans lequel agit cette force et le plan du méridien ; l'inclinaison de sa direction sur le plan de l'horizon ; enfin, en dernier lieu, l'intensité. La déclinaison qui, par rapport à toutes ses applications à la marine et à la géodésie, doit être considérée comme un élément de première utilité, a dès l'origine appelé l'attention des observateurs et des physiciens, qui même depuis près d'un siècle se sont appliqués avec constance à déterminer l'inclinaison. Le troisième élément, au contraire, l'in-

tensité, quoique offrant un objet non moins digne de la science, est resté tout-à-fait négligé jusqu'à ces derniers temps. Parmi tant d'autres mérites, on doit encore rendre à l'illustre Humboldt cet honneur qu'il a été à peu près le premier qui ait fait attention à cet objet de recherches. Dans ses voyages il a rassemblé une grande quantité d'observations sur l'intensité relative du magnétisme terrestre, qui nous ont fait connaître l'accroissement continuel de cette intensité à mesure qu'on s'avance de l'équateur magnétique vers le pôle. Un grand nombre de physiciens marchant sur les traces de cet explorateur de la nature, ont déjà fourni une telle quantité de déterminations partielles, que le célèbre Hansteen, auquel la science du magnétisme terrestre est si redevable, s'est trouvé tout récemment en état de faire paraître un essai de carte universelle des lignes isodynamiques.

La méthode dont on fait usage pour arriver à ce but consiste à observer le temps que met une même aiguille aimantée, en divers lieux, à faire le même nombre d'oscillations ou bien le nombre d'oscillations qu'elle fait dans le même espace de temps, et l'on prend l'intensité proportionnelle au carré du nombre des oscillations faites dans un temps donné : de cette manière on compare entre elles les intensités totales lorsque l'aiguille d'inclinaison suspendue par son centre de gravité, oscille autour d'un axe horizontal perpendiculaire au méridien magnétique, ou bien seulement les intensités horizontales lorsque l'aiguille maintenue horizontale oscille autour d'un axe vertical. Ce dernier mode d'observation comporte une précision plus grande, et les

intensités qu'on en déduit, l'inclinaison étant connue, se ramènent facilement aux intensités totales.

Le succès de cette méthode repose évidemment sur la supposition que la distribution du magnétisme libre dans chaque partie de l'aiguille employée pour une telle comparaison est restée invariable pendant toutes les expériences. En effet, si la force magnétique avait souffert avec le temps une légère diminution, l'aiguille pour cette même cause oscillerait ensuite plus lentement, et l'observateur ignorant ce changement survenu, attribuerait dans les nouvelles stations une valeur trop faible au magnétisme terrestre. Que si les expériences n'embrassent qu'un intervalle de temps peu considérable et que l'aiguille employée soit faite d'acier bien trempé et aimantée avec soin, on n'aura pas sans doute beaucoup à craindre une perte considérable de son énergie magnétique; de plus, l'incertitude deviendra moindre si plusieurs aiguilles sont simultanément employées à la comparaison. Enfin, la confiance dans les résultats obtenus s'accroîtra encore si, au retour du voyage, l'aiguille ramenée au point de départ se trouve n'avoir point changé la durée de ses oscillations. Mais quelles que soient les précautions que l'on prenne, il sera presque impossible d'éviter un affaiblissement faible et graduel de l'aiguille, en sorte que la fixité de ses indications ne pourra que rarement être espérée. Ainsi, pour comparer les intensités dans des lieux très éloignés l'un de l'autre, on ne pourra presque jamais atteindre le degré de précision que l'on doit désirer d'obtenir.

Au reste, l'inconvénient de cette méthode est peu grave tant qu'il s'agit de comparer des intensités qui ré-

pondent à la même époque ou à des époques peu distantes. Mais comme l'observation a appris que la déclinaison comme l'inclinaison dans un même lieu éprouve de continuelles variations qui, après plusieurs années, deviennent considérables, on ne peut mettre en doute que l'intensité magnétique elle-même ne soit sujette à de pareils changemens pour ainsi dire séculaires. Alors, évidemment, dans la question qui nous occupe, cette méthode est tout-à-fait insuffisante ; et cependant pour accroître le domaine de la science de la nature, il serait beaucoup à désirer que cette importante question fût mise dans tout son jour; ce qui, certes, ne peut se faire qu'en mettant de côté toute méthode purement comparative et en lui substituant un autre procédé qui, complétement indépendant des variations accidentelles des aiguilles magnétiques, ne prenne pour définir le magnétisme terrestre que des unités invariables et des mesures absolues.

Il n'est pas difficile de poser les principes théoriques qui doivent servir de base à cette détermination depuis long-temps désirée. Le nombre des oscillations qu'une aiguille fait dans un temps donné dépend à la fois et de l'intensité du magnétisme terrestre et de la constitution de l'aiguille, c'est-à-dire du moment statique des élémens du magnétisme libre qu'elle contient et de son propre moment d'inertie. Comme on peut sans difficulté déterminer ce dernier moment d'inertie, il est évident que l'observation des oscillations nous donne le produit de l'intensité du magnétisme terrestre multiplié par le moment statique du magnétisme de l'aiguille ; mais ces deux quantités ne peuvent être séparées à moins d'em-

ployer des observations d'un autre genre qui renferment une combinaison différente de ces mêmes inconnues. Dans ce but, prenons une seconde aiguille qui soit soumise à la fois à l'action du magnétisme terrestre et à celle du magnétisme de la première aiguille, afin de découvrir par là le rapport de ces deux actions. L'une et l'autre action dépendront de la distribution du magnétisme libre dans la seconde aiguille, mais la dernière action dépendra en outre de la constitution de la première aiguille, de la distance des deux centres, de la position de la droite qui joint les deux centres relativement aux axes magnétiques des deux aiguilles, enfin de la loi que suivent les attractions et les répulsions magnétiques. L'immortel Tobie Mayer avait déjà conjecturé le premier que cette loi s'accorde avec la loi de gravité, en ce point que ces actions attractives et répulsives décroissent comme le carré des distances. Les expériences des célèbres savans Coulomb et Hansteen ont rendu très probable cette conjecture que les dernières expériences placent hors de toute atteinte. Mais il faut bien faire attention que cette loi se rapporte à chaque élément individuel du magnétisme libre. L'effet total d'un corps aimanté sera fort différent et dans de grandes distances, comme on peut le déduire de la loi précédente elle-même, cet effet s'approchera, toutes choses égales d'ailleurs, de plus en plus de la raison inverse du cube de la distance, de sorte que l'action de l'aiguille multipliée par le cube de la distance fournira un produit qui, à mesure que la distance croîtra, marchera asymptotiquement vers une valeur constante, laquelle sera comparable et homogène avec la force magnétique terrestre, les distances étant

exprimées en nombre au moyen d'une longueur arbitraire prise pour unité. On devra conduire et discuter les expériences d'une manière convenable pour qu'on puisse en tirer la limite du rapport de ces deux forces, lequel ne renfermera que le moment statique seul du magnétisme de la première aiguille, et on aura dès-lors le quotient résultant de la division de ce moment par l'intensité de la force magnétique terrestre, lequel comparé avec le produit déjà trouvé de ces deux mêmes quantités servira à éliminer ce moment statique et fournira ainsi la valeur de l'intensité du magnétisme terrestre.

Quant à ce qui regarde le procédé à suivre pour soumettre à l'expérience les actions combinées du magnétisme terrestre et de la première aiguille sur la seconde aiguille, deux moyens se présentent; car nous pouvons observer la seconde aiguille soit en état d'oscillation, soit en état d'équilibre. La première méthode revient à observer les oscillations de cette seconde aiguille pendant que le magnétisme terrestre agit sur elle conjointement avec celui de la première aiguille placée à une distance convenable, et dans une telle position que l'axe de cette dernière soit situé dans le plan du méridien magnétique passant par le centre de l'aiguille oscillante. De la sorte, les oscillations seront ou accélérées ou retardées suivant que les pôles amis ou ennemis seront en regard, et si l'on compare soit les temps des vibrations qui ont lieu dans l'une et l'autre de ces deux positions de la première aiguille, soit l'un de ces temps avec le temps de la vibration qui a lieu sous l'influence seule de la force terrestre (en retirant la première aiguille), on connaîtra le rapport de cette force à l'ac-

tion de la première aiguille. L'autre procédé consiste à placer la première aiguille de sorte que la direction de la force qu'elle exerce dans le voisinage de la seconde aiguille suspendue librement fasse un angle (par exemple un angle droit) avec le méridien magnétique; alors celle-ci sera déviée du méridien magnétique, et de la grandeur de cette déviation on conclura le rapport entre la force magnétique terrestre et l'action de la première aiguille.

Au reste, le premier de ces deux procédés est au fond le même que l'illustre Poisson a proposé il y a déjà quelques années. Mais les expériences tentées d'après sa méthode par quelques physiciens (autant du moins qu'elles sont venues à ma connaissance) ou bien n'ont eu aucun succès, ou bien n'ont fourni seulement qu'une grossière approximation.

La difficulté de la chose tient principalement à cette circonstance que d'après les actions d'une aiguille observées dans des distances peu considérables, il faut conclure une certaine limite de force qui se rapporte pour ainsi dire à une distance indéfiniment grande, et que les éliminations nécessaires pour atteindre ce but sont d'autant plus sujettes à être influencées (et même tout-à-fait rendues illusoires) par les légères erreurs des observations qu'il y a à éliminer un plus grand nombre d'inconnues dépendant de l'état individuel des aiguilles. On ne peut réduire à un très petit nombre les inconnues en question qu'autant seulement que l'on observe les actions réciproques à des distances assez grandes comparativement à la longueur des aiguilles, et alors ces actions deviennent extrêmement petites. Mais

pour mesurer ces actions si petites, les moyens pratiques mis en usage jusqu'ici sont tout-à-fait insuffisans.

Ainsi donc, avant tout, la première condition à remplir m'a paru être de m'occuper à me procurer de nouveaux moyens d'observer et de mesurer aussi bien les temps des oscillations que les directions des aiguilles avec une précision beaucoup supérieure à ce qu'on a pu faire jusqu'à présent. Les travaux entrepris dans ce but, continués pendant plusieurs mois, travaux dans lesquels j'ai été aidé de plusieurs manières par l'habile physicien Wéber, ont conduit si heureusement au but désiré, que non seulement ils ne sont pas restés en deçà de mon attente, mais qu'ils l'ont même surpassée de beaucoup, et que rien maintenant ne reste à désirer de plus pour atteindre une précision qui égale la délicatesse des observations astronomiques, sinon un local tout-à-fait à l'abri de l'influence de toute masse de fer et des agitations de l'air. Deux appareils ont été construits, non moins remarquables par leur simplicité que par la précision qu'ils atteignent, mais dont je dois réserver la description pour une autre occasion, puisque l'objet de ce mémoire est de faire connaître aux physiciens les expériences déjà faites dans notre observatoire pour déterminer l'intensité du magnétisme terrestre.

I.

Pour expliquer les phénomènes magnétiques, nous admettons deux fluides magnétiques; l'un, avec tous les physiciens, nous l'appelons fluide boréal, l'autre, fluide austral. Nous supposons que les élémens d'un des

fluides attirent les élémens de l'autre fluide, et qu'au contraire, deux élémens d'un même fluide se repoussent mutuellement, et de plus, que l'une et l'autre action s'exerce en raison inverse du carré de la distance. On verra plus bas que l'exactitude de cette loi est pleinement confirmée par nos propres observations.

Ces fluides ne se montrent jamais isolés, mais toujours unis aux particules pondérables des corps susceptibles de magnétisme, et ils manifestent leur action en sollicitant ces parties pondérables à se mouvoir ou bien en modifiant les mouvemens que produisaient d'autres forces, par exemple la gravité, agissant isolément sur ces parties pondérables.

Ainsi l'action d'une quantité donnée de fluide magnétique sur une autre quantité donnée, soit du même fluide magnétique, soit d'un fluide différent, pour une distance donnée, sera comparable avec une force motrice donnée, c'est-à-dire avec l'action d'une force accélératrice donnée sur une masse donnée, et comme on ne peut reconnaître les fluides magnétiques que par les effets qu'ils produisent, on doit prendre nécessairement ceux-ci pour leur servir de mesure.

Afin de pouvoir ramener cette mesure à des notions précises, il faut avant tout adopter des unités pour trois sortes de quantités, savoir : l'unité de distance, l'unité des masses pondérables et l'unité des forces accélératrices. Pour cette dernière, on peut prendre la gravité dans le lieu de l'observation; mais si l'on ne veut pas de cette unité, il faudra de plus adopter une certaine unité de temps, et alors nous prendrons pour unité la force accélératrice qui dans l'unité de

temps causerait dans la vitesse d'un corps mu dans la direction de l'action de cette force une variation de vitesse égale à l'unité.

Ceci étant admis, l'unité de la quantité de fluide boréal sera celle dont la force répulsive sur une pareille quantité du même fluide agissant à l'unité de distance équivaut à la force motrice prise pour unité, c'est-à-dire à l'action de la force accélératrice prise pour unité agissant sur l'unité de masse, et la même définition s'appliquera à l'unité de fluide austral. Dans cette détermination, il est évident que le fluide agissant comme le fluide soumis à l'action doivent être conçus comme concentrés dans des points physiques; de plus, il faut supposer que l'attraction qui a lieu entre des quantités données de fluides de noms différens est, à la même distance, égale à la répulsion qui se produit entre des quantités respectivement égales de fluides de même nom. Ainsi l'action d'une quantité m de fluide boréal sur une quantité m' du même fluide à la distance r (l'une et l'autre étant supposée concentrée en un point physique) est exprimée par $\frac{mm'}{r^2}$, c'est-à-dire équivaut à la force motrice $= \frac{mm'}{r^2}$ agissant dans la direction qui va de la première de ces quantités à la seconde, et cette formule sera applicable évidemment à tous les cas, si, comme nous le sous-entendons toujours dans ce qui suit, une quantité quelconque de fluide austral est considérée comme une quantité négative, et alors la valeur négative de la force $\frac{mm'}{r^2}$ indiquera une attraction en place d'une répulsion.

Donc, si dans un même point physique il se trouve simultanément des quantités égales de fluide boréal et de fluide austral, il n'en résultera aucune action; si, au contraire, ces deux quantités sont inégales, on ne devra tenir compte que de l'excès de l'une des quantités sur l'autre que nous appellerons magnétisme libre, soit positif, soit négatif.

II.

A ces hypothèses fondamentales, il faut en ajouter encore une autre que confirment toutes les expériences, savoir, que tout corps qui manifeste la présence des deux fluides, en contient toujours une quantité égale de l'un et de l'autre. De plus, l'expérience démontre que cette assertion est vraie pour toutes les parties du corps tant petites soient-elles, pourvu qu'elles puissent tomber sous nos sens. Mais comme, d'après ce qui a été dit à la fin de l'article précédent, il ne peut réellement exister d'action qu'autant qu'il y a quelque séparation des deux fluides, nous devons admettre nécessairement que cette séparation se fait par des intervalles tellement petits, qu'ils échappent à nos moyens de les observer.

Un corps magnétique doit donc être considéré comme un assemblage de particules innombrables dont chacune contient une portion égale de fluide boréal et de fluide austral, de sorte pourtant que si elles sont uniformément réparties dans la particule, le magnétisme de cette particule soit insensible, et que si les deux fluides ont éprouvé une séparation plus ou moins grande, l'état magnétique soit développé; laquelle séparation cepen-

dant ne peut arriver à transporter le fluide d'une particule dans une autre. Il est indifférent de supposer qu'une séparation plus grande résulte d'une plus grande quantité des fluides qui sont devenus libres, ou bien qu'elle provienne d'un plus grand intervalle qui séparerait alors ces fluides. Evidemment encore, outre la grandeur de la séparation, on doit considérer la direction suivant laquelle elle a lieu, car suivant que dans les diverses parties du corps ces directions sont concordantes ou opposées, il en naîtra une énergie totale plus grande ou plus petite relativement à l'action exercée sur des points situés hors du corps magnétique.

Mais, de quelque manière qu'ait lieu la distribution du magnétisme libre dans le corps aimanté, on peut toujours lui substituer, au moyen d'un théorème général, une autre distribution du magnétisme libre faite d'après des lois déterminées et résidant seulement dans la surface du corps, laquelle par rapport aux forces agissant à l'extérieur lui soit exactement équivalente, en sorte qu'un élément de fluide magnétique placé d'une manière quelconque hors du corps, éprouve exactement la même attraction ou la même répulsion soit d'après la disposition réelle du magnétisme dans l'intérieur du corps, soit d'après la distribution hypothétique que l'on admet sur sa surface. On peut étendre la même fiction à deux corps qui réagissent l'un sur l'autre en vertu du magnétisme libre développé en eux, en sorte que pour l'un comme pour l'autre, cette distribution fictive à la superficie puisse tenir lieu de la vraie distribution à l'intérieur. C'est seulement ainsi que nous pourrons attribuer un sens véritable à la commune ma-

nière de parler qui, par exemple, attribue à l'une des extrémités de l'aiguille le magnétisme boréal seul, et à l'autre uniquement le fluide austral, quoique, sans aucun doute, cette manière de s'exprimer ne s'accorde pas avec le principe fondamental énoncé ci-dessus; mais qu'il nous suffise d'avoir ici, en passant, noté tout cela. Quant au théorème lui-même, comme il n'est pas indispensable dans ce qui nous occupe maintenant, nous en traiterons plus au long dans une autre occasion.

III.

L'état magnétique d'un corps consiste dans le mode de distribution du magnétisme libre dans chacune de ses particules. Par rapport aux variations de cet état, nous remarquons une différence essentielle entre les divers corps susceptibles de magnétisme. Dans les uns, par exemple dans le fer doux, cet état est changé de suite par la plus légère action, et celle-ci venant à cesser, l'état antérieur se reproduit : au contraire, dans les autres, spécialement dans l'acier trempé, il faut que la force atteigne une certaine intensité avant de produire une variation sensible dans l'état magnétique, et, cette force venant à cesser, le corps persiste dans l'état nouveau qu'il vient d'acquérir, ou, du moins, il ne revient pas exactement à son état primitif. Ainsi, dans les corps de la première classe, les molécules de fluide magnétique se placent toujours dans la position d'équilibre parfait qui convient à l'action des forces qui émanent soit de la réaction mutuelle des fluides, soit des causes extérieures, ou, du moins, cet équilibre s'établit

à très peu près exactement. Au contraire, dans les corps de la seconde espèce l'état magnétique peut être durable même sans qu'il y ait un parfait équilibre entre toutes les forces ci-dessus désignées, si du moins on a soin d'éloigner l'action des forces extérieures d'une trop grande énergie. Quoique la cause de ce phénomène soit ignorée, cependant on peut se la figurer comme résultant d'un certain obstacle analogue au frottement que les parties pondérables des corps de cette seconde classe opposeraient au mouvement des fluides magnétiques qui leur sont joints, laquelle résistance dans le fer doux est nulle, ou au moins très petite.

Dans une discussion théorique, ces deux cas exigent d'être traités par des considérations entièrement différentes; mais, comme dans la présente dissertation il ne s'agira que des corps de la seconde classe, ce sera une supposition fondamentale que cette stabilité de l'état magnétique. Dans les expériences dont il sera question, et dans tout le cours de ces expériences, nous devrons veiller avec soin à tenir éloignés du voisinage tous les corps qui pourraient troubler cet état.

Il existe cependant une cause de variation à laquelle les corps de la seconde classe sont sujets, je veux dire la chaleur. L'expérience apprend que l'état magnétique d'un corps varie avec sa température, et que l'accroissement de chaleur produit un affaiblissement d'intensité magnétique, en sorte cependant que, si le corps n'a pas été trop fortement échauffé, l'état magnétique primitif du corps se reproduit avec sa température primitive. Cette dépendance mutuelle de la température et de la force magnétique doit être déterminée d'avance par des

expériences convenables; et si les expériences, si les opérations d'une même série d'expériences ont été exécutées à des températures diverses, il faudra, avant tout, les ramener, par le calcul, à une même température.

IV.

Indépendamment des forces magnétiques que des corps isolés exercent les uns sur les autres quand ils sont suffisamment rapprochés, une autre force agit sur les fluides magnétiques, force dont l'action se manifeste en tous les points du globe, et que nous attribuons au globe terrestre lui-même sous le nom de magnétisme terrestre. L'action de cette force s'exerce de deux manières: d'abord quant aux corps de la seconde classe, dans lesquels le magnétisme est développé, s'ils sont librement suspendus par leur centre de gravité, elle tend à leur donner une direction fixe et déterminée; ensuite, quant aux corps de la première classe, cette force sépare naturellement dans ces corps les deux fluides magnétiques, et cette séparation, si l'on choisit des corps d'une figure convenable, et qu'on les place dans une position également convenable, peut devenir très sensible. L'un et l'autre phénomène s'expliquent en concevant que cette force, en un lieu quelconque, pousse le fluide magnétique boréal vers une certaine direction, et le fluide austral, au contraire, avec la même intensité dans la direction opposée. Nous entendons toujours désigner la première direction, en parlant de la direction du magnétisme terrestre, qui est déterminée par l'inclinaison sur le plan horizontal et l'azimuth du plan vertical dans

lequel elle agit, relativement au plan méridien du lieu. Ce plan vertical, qui contient la direction de la force, s'appelle le méridien magnétique; l'intensité du magnétisme terrestre devra être estimée par la force motrice qu'elle produit en agissant sur l'unité de fluide magnétique libre.

Non seulement cette force n'est pas la même en divers lieux de la terre, mais elle varie dans le même lieu de siècles en siècles, d'années en années, et même suivant les saisons de l'année et les heures du jour. Par rapport à la direction, cette variabilité est connue depuis long-temps; mais, quant à l'intensité, on n'a pu s'assurer encore que de la variation horaire de chaque jour, ayant jusqu'ici manqué de moyens propres à embrasser de plus longs intervalles de temps. C'est à cet inconvénient que la mesure absolue de l'intensité magnétique remédie à l'avenir.

V.

Afin de soumettre au calcul l'action du magnétisme terrestre sur les corps magnétiques de la seconde classe (les seuls dont il sera question dans ce qui suit), concevons un tel corps divisé en parties infiniment petites, et soit, dans une de ces particules dm, un élément de magnétisme libre, dont les coordonnées par rapport à trois plans perpendiculaires entre eux, et fixes par rapport au corps, soient désignées par x, y, z; les élémens du fluide austral étant supposés pris avec le signe négatif. Ainsi, d'abord, il est évident que l'intégrale $\int dm$, prise dans

toute l'étendue du corps (et même dans l'étendue de chaque partie mesurable et perceptible) est égale à zéro. Posons $\int xdm = X$, $\int ydm = Y$, $\int zdm = Z$, quantités que l'on pourra appeler les momens du fluide libre relativement aux trois plans coordonnés, ou relativement aux axes normaux à ces plans. Si a désigne une quantité constante arbitraire, on a $\int (x - a)\, dm = X$, et par suite il est évident que le moment par rapport à un axe donné, ne dépend que de la direction de cet axe, et pas du tout de l'origine des coordonnées. Si par cette origine nous menons un quatrième axe qui fasse avec les axes primitifs des angles A, B, C, le moment d'un élément dm par rapport à cet axe sera $= (x \cos A + y \cos B + z \cos C)\, dm$, et par conséquent le moment du magnétisme libre dans tout le corps sera :

$$X \cos A + Y \cos B + Z \cos C = V.$$

Posons $\sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2} = M$ et $X = m \cos \alpha$, $Y = m \cos \beta$, $Z = m \cos \gamma$ et menons un cinquième axe qui fasse avec les trois axes primitifs des angles α, β, γ, et avec le quatrième axe un angle ω ; comme on a $\cos \omega = \cos A \cos \alpha + \cos B \cos \beta + \cos C \cos \gamma$, il en résultera $V = M \cos \omega$. Ce cinquième axe, nous l'appelons simplement l'axe magnétique, et nous supposons que sa direction se rapporte à la valeur positive du radical $\sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}$. Si le quatrième axe coïncide avec l'axe magnétique, le moment V devient égal à M, lequel manifestement est le plus grand de tous les momens que l'on peut prendre. Le moment relatif à tout autre

axe se trouve en multipliant ce moment maximum (lequel, toutes les fois qu'il n'y a pas d'ambiguité à craindre, peut simplement s'appeler moment magnétique) par le cosinus de l'angle formé par cet axe et par l'axe magnétique. Le moment pour un axe quelconque normal à l'axe magnétique est zéro, et il est négatif par rapport à tout axe qui fait un angle obtus avec le méridien magnétique.

Ainsi l'axe magnétique n'est pas une droite déterminée, puisqu'on peut le mener par un point quelconque, mais seulement une direction déterminée, ou bien on peut dire qu'il y a une infinité d'axes magnétiques parallèles entre eux ; parmi ceux-ci, si nous en choisissons un à volonté, et que nous lui donnions une longueur déterminée, les extrémités s'appelleront pôles, l'un austral, l'autre boréal ; la direction de l'axe sera celle qui va du premier pôle au second.

VI.

Si une force d'intensité et de direction constantes agit individuellement sur les particules des fluides magnétiques, la force totale qui en résulte sur le corps entier se déduit facilement des principes de la statique, puisque dans la classe de corps que nous considérons ces particules ont, pour ainsi dire, perdu leur fluidité, et forment avec la masse pondérable du corps un système invariable. Faisons agir sur une molécule magnétique quelconque dm une force motrice égale à Pdm, suivant la direction D (pour les molécules de fluide austral le signe négatif indiquera par lui-même la direction op-

posée) ; soient A, B, deux points du corps placés sur la direction de l'axe magnétique et leur distance $= r$, r étant positif quand la direction de l'axe magnétique est de A vers B : alors on comprend facilement que si, à ces forces, on en ajoute deux nouvelles, l'une et l'autre égales à $\frac{PM}{r}$, et dont l'une agisse sur A dans la direction D et l'autre sur B dans la direction opposée, il y aura équilibre entre toutes ces forces. C'est pourquoi les forces primitives seront équivalentes à deux forces égales à $\frac{PM}{r}$, dont l'une agit sur B suivant la direction D, et l'autre sur A dans la direction opposée, et évidemment ces deux forces ne peuvent être ramenées à une résultante unique.

Si, outre la force P, une autre force semblable P′ agit suivant la direction D′ sur les fluides magnétiques, on pourra lui substituer deux autres forces agissant, soit sur les mêmes points A et B, ou plus généralement sur d'autres points A′ et B′, pourvu que A′ B′ soit aussi la direction de l'axe magnétique, et de plus faisant la distance A′ B′ $= r'$, ces forces doivent être égales à $\frac{P'M}{r'}$, B′ étant poussé suivant la direction D′, et A′ suivant la direction opposée, et ainsi de suite, pour un nombre plus grand de forces.

La force magnétique terrestre pendant le peu de temps que le corps est soumis à elle dans chaque expérience peut être regardée sans erreur comme une force constante d'intensité et de direction (quoique réellement elle varie avec le temps), et ainsi on peut lui appliquer ce que nous venons de dire tout-à-l'heure. Mais il peut

être commode de la résoudre dès l'origine en deux autres forces, l'une horizontale $= T$, l'autre verticale et dans nos régions tendant au dessous de l'horizon, $= T'$. Que si, à cette dernière, nous voulons substituer deux autres forces agissant sur les points A' et B', et que nous puissions choisir à volonté et le point A' et la distance $A'B' = r'$, nous adopterons pour A' le centre de gravité, et, nommant p le poids du corps, c'est-à-dire, la force motrice que la gravité imprime à la masse du corps, nous poserons $\frac{T'M}{p} = r'$. Par suite, l'effet de la force T' se résout dans une force $= p$ agissant de bas en haut sur A', et dans une seconde force égale agissant sur B' de haut en bas; et comme évidemment la première est détruite par la gravité elle-même, l'effet de la force magnétique terrestre verticale se réduit simplement à un transport du centre de gravité de A' en B'. Au reste, il est manifeste que pour les régions où la force magnétique terrestre fait un angle aigu avec la ligne verticale, ou bien dans lesquelles sa composante verticale pousse le fluide magnétique boréal en haut, un semblable transport du centre de gravité a lieu suivant l'axe magnétique vers le pôle austral.

Par cette manière d'envisager la question, il devient clair que telles expériences que l'on fasse avec l'aiguille aimantée dans un état magnétique unique, on ne pourra déduire de ces seules expériences l'inclinaison magnétique, mais qu'il est nécessaire que la situation du centre vrai de gravité soit connue d'avance par d'autres moyens. La position de ce centre de gravité peut être reconnue *à priori* avant que l'aiguille ait été aimantée. Mais ce

procédé est peu sûr, puisque le plus souvent une aiguille d'acier reçoit, pendant qu'on la construit, un certain degré de magnétisme, faible, sans doute, mais sensible. Il est donc nécessaire, pour déterminer l'inclinaison, que, par un changement convenable de l'état magnétique de l'aiguille, on produise un transport du centre de gravité différent du premier, lequel, pour être le plus possible distant du premier, devra être effectué par le renversement des pôles, en sorte qu'on obtienne ainsi une quantité double du déplacement que, dans chaque cas, le magnétisme produit sur le centre de gravité. Au reste, le transport du centre de gravité, même dans les aiguilles de la forme la plus avantageuse, et aimantées à saturation, ne peut dépasser une certaine limite, qui, pour le transport simple dans nos régions, est de 0,4 de millimètres, et dans les contrées où la force verticale est la plus grande possible, n'atteint pas 0,6 de millimètre; d'où l'on voit encore quelle précision mécanique il faut nécessairement atteindre dans l'observation des aiguilles destinées à déterminer l'inclinaison magnétique.

VII.

Si l'un des points C d'un corps magnétique est supposé fixe, il est nécessaire, et il suffit pour l'équilibre, que le plan mené par C, par le centre de gravité et par l'axe magnétique coïncide avec le méridien magnétique, et que, de plus, les momens en vertu desquels la force magnétique terrestre et la gravité tendent à faire tourner ce plan autour du point C, se détruisent mutuellement.

La dernière condition revient à dire que T désignant la composante horizontale de la force magnétique de la terre, i l'inclinaison de l'axe magnétique par rapport au plan horizontal, TM sin i, doit être égal au produit de la multiplication du poids du corps par la distance du centre de gravité transporté en B′ à la droite verticale menée par C. Évidemment cette distance doit être du côté austral ou boréal, suivant que i est une élévation ou une dépression; et pour $i = o$, B′ est dans la verticale même. Si maintenant le corps se meut de telle manière autour de cette verticale que l'axe magnétique arrive dans un plan vertical, dont l'azimuth magnétique, c'est-à-dire, l'angle qu'il fait avec la partie boréale du méridien magnétique (cet azimuth étant pris comme positif, aussi bien vers l'orient, que vers l'occident) soit égal à u, le magnétisme terrestre exerce une force pour faire tourner le corps autour de l'axe vertical (c'est-à-dire, pour diminuer l'angle u), dont le moment est TM cos i sin u, et le corps fait autour de cet axe des oscillations dont la durée peut se calculer par les méthodes connues. Donc en désignant par K le moment d'inertie du corps par rapport à l'axe d'oscillation (c'est-à-dire, la somme des produits des masses pondérables multipliées par les carrés respectifs de leurs distances à l'axe); et, désignant, comme d'ordinaire, par π la demi-circonférence dont le rayon est l'unité, le temps d'une oscillation très petite sera égal à $\pi \sqrt{\frac{K}{TM \cos i}}$, si, du moins, les quantités T et M ont pour unité de force accéleratrice celle qui, dans l'unité de temps, produit une vitesse égale à l'unité. La réduction des oscillations d'une amplitude finie aux os-

cillations infiniment petites pourra se faire comme pour les oscillations du pendule ordinaire. Si donc le temps d'une oscillation infiniment petite tiré des observations est t, nous aurons $TM = \frac{\pi^2 K}{t^2 \cos i}$; et par suite, si, comme nous le supposerons toujours dans la suite, le corps est tellement suspendu, que l'axe magnétique soit horizontal,

$$TM = \frac{\pi^2 K}{t^2}.$$

Si l'on préférait prendre la gravité comme l'unité des forces accélératrices, il faudrait diviser cette valeur par $\pi^2 l$, l désignant la longueur du pendule simple qui oscille dans l'unité de temps, en sorte que l'on aurait généralement $TM = \frac{K}{t^2 l \cos i}$, ou bien pour le cas qui nous occupe $TM = \frac{K}{t^2 l}$.

VIII.

Si les expériences de ce genre sont faites avec des aiguilles magnétiques suspendues par un fil vertical, la réaction qui naît de la torsion du fil ne devra pas être négligée dans des expériences très délicates. Marquons dans un tel fil deux diamètres horizontaux, l'un D à l'extrémité inférieure du fil où l'aiguille est fixée, l'autre E à l'extrémité supérieure où le fil lui-même est fixé et parallèle au diamètre D quand il n'y a pas de torsion. Supposons que E fasse avec le méridien magnétique un angle v et qu'au contraire l'axe magnétique, aussi bien

que le diamètre D qui lui est parallèle, fasse avec ce même méridien un angle u, alors, comme on le sait par l'expérience, la force de torsion sera proportionnelle à très peu près à l'angle $v - u$. Nous poserons donc que le moment en vertu duquel cette force tend à rendre l'angle u égal à v, soit égal lui-même à $(v - u)\,\theta$. Comme d'avance on sait que le moment de la force magnétique terrestre, tendant à diminuer l'angle u, est égal à TM sin u, la condition de l'équilibre est contenue dans l'équation $(v - u)\,\theta = \mathrm{TM} \sin u$, qui admet d'autant plus de solutions réelles que θ est plus petit par rapport à TM. Mais comme ici il n'est question que des valeurs petites de u, nous pouvons sans crainte substituer à la relation précédente la suivante $(v - u)\,\theta = \mathrm{TM}\, u$, ou bien $\frac{v}{u} = \frac{\mathrm{TM}}{\theta} + 1$. Dans nos appareils, l'extrémité supérieure du fil est attachée à un levier horizontal mobile, lequel porte un index qui se meut sur une circonférence divisée en degrés. Ainsi, quoique l'erreur de collimation (c'est-à-dire, la division à laquelle répond la valeur $v = o$) ne fût pas exactement connue, cependant cet index donne très bien la différence de deux valeurs successives de v. Pareillement une autre partie de l'appareil donne avec une extrême précision les différences entre les valeurs de u qui répondent à l'état d'équilibre, et il est évident que la valeur de $\frac{\mathrm{TM}}{\theta} + 1$ s'obtient par la division de la différence entre deux valeurs de v, par la différence entre les deux valeurs correspondantes de u. Dans le cas où il se serait écoulé un trop long espace de temps pendant la durée des expériences qui

ont cette détermination pour but, il sera nécessaire, si l'on veut une précision extrême, de tenir compte de la variation diurne de la déclinaison, ce qu'on fait aisément à l'aide d'observations simultanées dans un second appareil où l'extrémité supérieure du fil reste immobile. A peine est-il besoin de prévenir que la distance entre les deux appareils doit être telle qu'il ne puisse pas s'enflammer mutuellement.

Pour mettre dans tout son jour le degré de précision qu'admettent les observations de ce genre, nous allons transcrire un exemple pris dans le journal des observations. Le 22 septembre 1832, sauf les erreurs de collimation, on a observé les déclinaisons u et les angles v qui suivent (1) :

EXPÉRIENCE.	ÉPOQUE.	PREMIÈRE AIGUILLE.		SECONDE AIGUILLE.
		u.	v.	u.
I.	$9^h\,33'$ m.	$+0°\,4'\,19'',5$	300°	$+0°\,2'\,12'',1$
II.	9 57′	$-0°\,0'\,19'',6$	240°	$+0°\,1'\,37'',7$
III.	10 16′	$-0°\,4'\,40'',5$	180°	$+0°\,1'\,18'',8$

Les déclinaisons de la première aiguille, réduiets à l'instant de la première observation, sont donc les suivantes:

I.	$u = +0°\ 4'\ 19'',5$	$v = 300°$.
II.	$+0\ \ 0\ \ 14\ ,8$	240 .
III.	$-0\ \ 3\ \ 47\ ,2$	180 .

(1) Pour l'une et l'autre division les valeurs vont en croissant de la gauche vers la droite.

de là résultent les valeurs suivantes de $\frac{TM}{\theta}$ en combinant les observations

I et II	valeur de $\frac{TM}{\theta}$	881,7,
II et III		891,5,
I et III		886,6.

Les variations de la déclinaison magnétique diurne sont diminuées par la torsion des fils dans le rapport de l'unité à $\frac{n}{n+1}$, en prenant $\frac{TM}{\theta} = n$. Cette diminution avec des fils d'une aussi faible torsion que ceux de l'exemple précédent peut être regardée comme insensible. Quant au temps des oscillations infiniment petites, on conclut facilement des principes de la dynamique qu'il diminue en vertu de cette torsion dans le rapport de $\sqrt{\frac{n}{n+1}}$ à l'unité. A proprement parler, tout ceci se rapporte au cas où l'on a $v = o$. Les formules s'appliqueraient de même au cas général, où l'on poserait $\frac{TM \cos u^o}{\theta} = n$, en désignant par u^o la valeur de u qui correspond à l'équilibre. Mais la différence serait tout-à-fait insensible.

IX.

Le coefficient θ dépend principalement de la longueur, de la grosseur et de la substance du fil. De plus, dans les fils métalliques, il dépend un peu de la température,

et, dans les fils de soie, de l'état hygrométrique. Dans les premiers (et peut-être même dans les fils de soie quand ils sont simples), il ne dépend nullement du poids dont ils sont chargés. La chose se passe autrement dans les fils de soie composés de plusieurs fils simples réunis, comme on est obligé d'en employer pour supporter des aiguilles un peu pesantes. Dans ceux-ci, θ augmente avec le poids que le fil porte, tout en restant cependant fort inférieur à la valeur du même coefficient pour un fil métallique de la même longueur, capable de porter le même poids. Ainsi, par exemple, par une méthode tout-à-fait semblable à celle que nous avons donnée dans l'article précédent (mais pour un autre fil et une autre aiguille), la valeur de n a été trouvée de 597,4, tandis qu'il portait l'aiguille avec les seuls accessoires ordinaires, dont le poids total était de 496^{gr}, 2. Or, ce coefficient n'était que de 424,8 quand le poids était augmenté jusqu'à 710,8 : ainsi donc, dans le premier cas, on avait $\theta = 0{,}0016740$ TM, et dans le second cas, $\theta = 0{,}0023542$ TM. Ce fil, dont la longueur est de 800 millimètres, est composé de 32 fils simples (1), qui, chacun, soutiennent 30 grammes sans risque de se briser, et sont tellement disposés, qu'ils sont tous également tendus. Au reste, il est vraisemblable que la valeur de θ se compose d'une partie constante et d'une partie proportionnelle au poids que porte le fil, et que la partie constante est égale à la somme des valeurs

(1) A proprement parler, ces fils ne sont point vraiment simples, mais seulement tels que les vendent les marchands sans avoir été filés.

de θ, qui appartient à chacun des fils simples. Dans cette hyppothèse (et d'après des expériences qui ne sont pas encore suffisamment confirmées), la partie constante dans l'exemple cité se trouve être de 0,0001012 TM, et par suite, la valeur de θ, qui répond à un seul fil simple 0,00000316 TM. A l'aide de la valeur de TM, que nous trouverons bientôt, et avec cette hypothèse auxiliaire, on en déduit que la réaction de torsion d'un fil simple pour l'arc égal au rayon (savoir, 57° 18′) équivaut au poids d'un milligramme agissant à l'extrémité d'un bras de levier égal environ à $\frac{1}{17}$ de millimètre.

X.

Si le corps oscillant est une aiguille simple de figure régulière et de masse homogène, son moment d'inertie peut se calculer par les méthodes connues. Par exemple, si le corps est un parallélipipède rectangle, dont les côtés soient a, b, c, la densité égale à d, et par suite la masse $q = abcd$, le moment d'inertie par rapport à un axe passant par le centre, et parallèle au côté c, sera $\frac{1}{12}(a^2 + b^2)\,q$; et comme dans les aiguilles ou barreaux magnétiques de cette forme le côté a, auquel l'axe magnétique est parallèle, est ordinairement beaucoup plus grand que la largeur b, il suffira pour des expériences qui n'exigent pas une grande précision, de prendre $K = \frac{1}{12}\,a^2\,q$. Mais pour des expériences plus délicates, même dans celles où l'on emploie une aiguille de forme simple, on n'admettrait pas, sans crainte d'erreur, la supposition gratuite d'une masse parfaitement homogène et d'une forme parfaitement régulière;

et pour nos expériences, où ce n'était pas une aiguille qui oscillait, mais bien une aiguille jointe à un appareil assez compliqué, il serait tout-à-fait impossible d'arriver à quelque résultat par un calcul de ce genre, et par conséquent, il faut songer à trouver un autre moyen de déterminer le moment K avec une grande précision.

Pour cela on fixait transversalement à l'aiguille une tige de bois, de laquelle pendaient deux poids égaux qui posaient sur les points A et B de la tige de bois par des pointes très aiguës. Ces deux points étaient sur une droite horizontale, dans le même plan vertical que l'axe de suspension, et à égale distance de cet axe de part et d'autre. Désignant par p la masse de chacun de ces poids et par $2r$ la distance AB, l'intervention de ce nouvel appareil augmentera le moment K de la quantité $c + 2pr^2$, où c représente la somme du moment d'inertie de la tige de bois, pris par rapport à la ligne de suspension, et des momens des poids par rapport aux axes verticaux passant par les pointes et par les centres de gravité. Si donc on a trouvé les temps t, t', t'' des oscillations, tant de l'aiguille non chargée que de l'aiguille chargée avec les poids successivement en deux positions, de manière à avoir d'abord $r = r'$, et ensuite $r = r''$ (les temps en question étant réduits à ceux qui conviennent à des oscillations infiniment petites, et corrigés de l'effet de torsion), au moyen de la combinaison des trois équations :

$$\mathrm{TM}\,t^2 = \pi^2\,\mathrm{K},$$
$$\mathrm{TM}\,t'^2 = \pi^2\,(\mathrm{K} + \mathrm{C} + 2pr'^2),$$
$$\mathrm{TM}\,t''^2 = \pi^2\,(\mathrm{K} + \mathrm{C} + 2pr''^2),$$

on pourra tirer la valeur des trois inconnues TM, K et

C. Nous atteindrons une précision plus grande encore si, observant les oscillations pour plusieurs valeurs, de r, par exemple, pour $r = r', r'', r'''$, etc., dont les durées soient t', t'', t''', etc., nous déterminons par la méthode des moindres carrés deux inconnues x et y, de manière à satisfaire le mieux possible aux équations

$$t' = \sqrt{\frac{r'^2 + y}{x}}$$

$$t'' = \sqrt{\frac{r''^2 + y}{x}}$$

$$t''' = \sqrt{\frac{r'''^2 + y}{x}}, \text{ etc.}$$

Ce qui étant fait, nous aurons :

$$TM = 2\pi^2 px$$
$$K + C = 2py.$$

Pour ce qui regarde cette méthode, il est encore utile de faire attention à ce qui suit.

1° Lorsque l'aiguille n'a pas reçu un poli trop parfait, il suffit de poser dessus la tige de bois. Mais si la surface en est tellement lisse qu'elle ne puisse empêcher, par son frottement, la tige de glisser, il faut, pour que tout le système se meuve à l'instar d'un seul corps rigide, fixer cette tige à l'aiguille d'une manière plus ferme. Dans l'un et l'autre cas, il faudra faire attention que les points A et B soient assez exactement sur une même droite horizontale.

2° Comme les opérations nécessaires à l'ensemble de

ces expériences demandent plusieurs heures, la variation de l'intensité du magnétisme terrestre dans cet intervalle ne devra pas être négligée si l'on veut atteindre la dernière précision. Ainsi donc, avant d'entreprendre l'élimination, il faut ramener les temps d'oscillation observés à une valeur constante de T, par exemple, à la valeur moyenne qui correspond à la première expérience. Pour cela, il faut se procurer des observations simultanées d'une autre aiguille (comme il a été dit dans l'article 8), pour laquelle aiguille, si le temps d'une oscillation aux époques correspondantes au milieu de la durée des expériences sur l'intensité a été u, u', u'', u''', etc., on devra, pour le calcul, au lieu des valeurs observées t', t'', t''', etc., prendre les suivantes :

$$\frac{ut'}{u'}, \frac{ut''}{u''}, \frac{ut'''}{u'''}, \text{ etc.}$$

3° La même observation doit être faite relativement aux variations de M qui pourraient naître des changemens de température s'il en survenait pendant l'expérience. Mais il est évident que la correction précédente comprend celle-ci, si les deux aiguilles ont été soumises à des changemens égaux de température, et, par suite, également affectées par cette même cause.

4° Tant qu'il ne s'agira que de trouver la valeur de TM, évidemment la première expérience est de trop. Cependant il sera utile de joindre immédiatement aux expériences faites avec l'aiguille chargée une expérience avec l'aiguille non chargée, afin de trouver en même temps une valeur de K qui puisse servir plus tard dans les expériences qu'on fera avec la même aiguille, puis-

que évidemment cette valeur est invariable, quelque variation que puissent subir, avec le temps, les valeurs de T et de M.

XI.

Pour éclaircir davantage cette méthode, nous choisirons, au milieu d'un grand nombre d'applications que nous en avons faites, l'exemple suivant. Voici le tableau des nombres obtenus par les expériences du 11 septembre 1832.

Oscillations simultanées.

EXPÉRIENCE.	PREMIÈRE AIGUILLE.		SECONDE AIGUILLE.
	Charge.	Une oscillation.	Une oscillation.
I.	$r = 180^{mm}$	24″,63956	17″,32191
II.	$r = 130$	20 ,77576	17 ,32051
III.	$r = 80$	17 ,66798	17 ,31653
IV.	$r = 30$	15 ,80310	17 ,30529
V.	pas de charge	15 ,22990	17 ,31107

Les temps furent observés avec un chronomètre, dont le retard pour chaque jour de temps moyen était de 14″,24. L'un et l'autre des poids p étaient de 103,2572 grammes, les distances r étaient observées en millimètres avec une précision microscopique; la durée d'une oscillation, conclue au moins de 100 oscillations (et dans la cinquième expérience même de 677 oscillations pour la première aiguille), a déjà été réduite au cas des oscillations infiniment petites. Au reste, ces réductions, à

cause de l'extrême petitesse des amplitudes vibratoires (1) que notre appareil nous permet d'employer, sans nuire à la plus rigoureuse précision, sont tout-à-fait insensibles. Ces temps d'oscillations, nous les réduirons premièrement à la valeur moyenne de TM, qui a eu lieu pendant la cinquième expérience au moyen des principes qui précèdent; secondement, nous les ramènerons aux valeurs qui auraient été trouvées sans la torsion en les multipliant par $\sqrt{\frac{n+1}{n}}$, ou n pour les quatre premières expériences $= 424,8$, dans la cinquième $= 597,4$ (*voy.* l'article 9). Enfin elles seront réduites au temps solaire moyen en les multipliant par $\frac{86400}{86385,76}$, par ce moyen on trouve :

I. $24'',657\ 17 = t'$ pour $r' = 180$ millimètres.
II. $20\ ,792\ 28 = t''$ pour $r'' = 130$.
III. $17\ ,686\ 10 = t'''$ pour $r''' = 80$.
IV. $15\ ,829\ 58 = t^{\text{IV}}$ pour $r^{\text{IV}} = 30$.
V. $15\ ,245\ 15 = t$ pour l'aiguille non chargée.

En prenant pour unités de temps, de distance et de masse : la seconde, le millimètre et le milligramme, en sorte que $p = 10,3257,2$, on déduit de la combinaison de la première expérience avec la quatrième

$$\text{TM} = 179641070,\ \text{K} + \text{C} = 4374976000,$$

(1) Par exemple, l'amplitude initiale des oscillations de la première expérience était de 0° 37′ 26″, et l'amplitude finale de 0° 28′ 34″; dans la cinquième expérience, l'amplitude primitive étant de 1° 10′ 21″, était après 177 oscillations de 0° 45′ 35″, et après 677 oscillations elle était de 0° 6′ 44″.

et ensuite, de la cinquième expérience

$$K = 4230282000, \text{ et } C = 144694000.$$

Si nous voulons faire entrer toutes les expériences dans le calcul, il faudra employer la méthode des moindres carrés, ce qui se fera très commodément de la manière suivante: partons des valeurs approchées des inconnues x, y, qui résultent des expériences première et quatrième combinées, et, désignant par ξ et η les corrections qu'il faut faire à ces valeurs approximatives de x, y, posons :

$$x = 88,13646 + \xi.$$
$$y = 21184,85 + \eta.$$

Par suite, les valeurs calculées des temps t', t'', t''', t^{IV} deviennent, par les méthodes connues :

$$t' = 24,65717 - 0,13988\,\xi + 0,00023008\,\eta$$
$$t'' = 20,78731 - 0,11793\,\xi + 0,00027291\,\eta$$
$$t''' = 17,69121 - 0,10036\,\xi + 0,00032067\,\eta$$
$$t^{\text{IV}} = 15,82958 - 0,08980\,\xi + 0,00035838\,\eta$$

dont la comparaison avec les valeurs observées, traitée par la méthode des moindres carrés des erreurs, donne

$$\xi = -0,03230, \qquad \eta = -12,38$$
$$x = 88,10416, \qquad y = 21172,47$$

d'où l'on tire enfin

$$TM = 179575250, \; K + C = 4372419000$$

et ensuite, d'après la première expérience,

$$K = 4228732400, \quad C = 143686600.$$

Voici le résultat de la comparaison des temps observés avec les temps calculés par les valeurs corrigées des quantités x et y :

EXPÉRIENCE.	TEMPS CALCULÉ.	TEMPS OBSERVÉ.	DIFFÉRENCE.
I.	24,65884	24,65717	+ 0″,00167
II.	20,78774	20,79228	— 0 ,00454
III.	17,69046	17,68610	+ 0 ,00436
IV.	15,82805	15,82958	— 0 ,00153

Nous avons pris, pour la longueur du pendule simple, à Gœttingue, $994^{mm}126$, d'où il suit que la gravité rapportée à l'unité des forces accélératrices qui sert de base aux calculs précédens est égale à 9811,63; en sorte que, si nous aimons mieux prendre la gravité pour unité, nous avons alors TM = 18302,29 : ce nombre exprime la quantité de milligrammes dont la pression sous l'action de la gravité appliquée à un levier d'un millimètre de longueur équivaut à la force avec laquelle le magnétisme terrestre tend à faire tourner cette aiguille autour d'un axe vertical.

XII.

Maintenant que nous avons déterminé le produit de la force magnétique horizontale du globe par le moment du magnétisme M d'une aiguille donnée, passons à la seconde partie de notre recherche, savoir, à la détermination du quotient $\frac{M}{T}$. Nous l'obtiendrons par la comparaison de l'action d'une première aiguille sur une se-

conde, avec l'action du globe terrestre sur cette même seconde aiguille, qui, de plus, comme il a été dit dans l'exposition, pourra être observée ou dans l'état de mouvement oscillatoire, ou dans l'état d'équilibre. Nous avons fréquemment employé l'une et l'autre méthode; mais comme la dernière mérite, à beaucoup de titres, d'être préférée, nous nous bornerons ici à parler de celle-ci, d'autant plus qu'il n'y aurait aucune difficulté à traiter la question par la première méthode plutôt que par celle que nous suivons.

XIII.

Les conditions de l'équilibre d'un corps mobile, sur lequel agissent des forces quelconques, sont renfermées dans une seule formule au moyen du principe des vitesses virtuelles, d'après lequel la somme des produits de chacune des forces par le déplacement infiniment petit du point sur lequel elle agit, projeté sur la direction de cette force, doit être tel que, pour aucun mouvement virtuel, c'est-à-dire conciliable avec les conditions générales auxquelles est soumis le mouvement du corps, cette somme ne puisse acquérir une valeur positive, et qu'ainsi, tant que les mouvemens virtuels ne cessent pas d'être possibles des deux côtés à la fois, que ce produit que nous désignerons par $d\Omega$ devienne égal à zéro pour un mouvement virtuel quelconque.

Le corps mobile que nous considérons ici est une aiguille magnétique, dont un point G est attaché à un fil flexible par torsion, qui est fixé lui-même à sa partie supérieure. Ce fil empêche seulement que la distance

du point G à l'extrémité fixe du fil ne puisse devenir plus grande que la longueur du fil, en sorte qu'ici, comme dans le cas d'un corps parfaitement libre, la portion du corps dans l'espace dépend de six variables, et par suite son équilibre, de six conditions. Mais comme, pour notre objet, la solution du problème ne doit servir qu'à déterminer le quotient $\frac{M}{T}$, il suffit de considérer le mouvement virtuel, qui consiste dans la rotation autour d'un axe vertical passant par le point G; et, sans aucun doute, il sera permis de regarder cet axe comme fixe, et il ne restera à considérer comme variable que l'angle seul formé entre le plan vertical, dans lequel se trouve l'axe magnétique et le plan du méridien magnétique lui-même. Cet angle azimuthal, nous le compterons à partir du nord et en allant vers l'orient, et nous le désignerons par u.

XIV.

Concevons que le volume de l'aiguille mobile soit partagé en élémens infiniment petits, et soient x, y, z les coordonnées de l'élément très petit, et e l'élément de magnétisme libre compris dans l'élément de volume. Nous placerons l'origine des coordonnées dans un point arbitraire h de la droite verticale qui passe par G, et dans l'intérieur de l'aiguille. Supposons horizontal l'axe des x ainsi que celui des y, le premier dans le méridien magnétique et dirigé vers le nord, le second dirigé vers l'orient. La coordonnée z sera prise positive en dessus. Ainsi l'action du magnétisme terrestre sur l'élément e

produit une certaine partie de $d\Omega$ exprimée par $Tedx$.

Par le même procédé, divisons le volume de la seconde aiguille, qui est fixe en élémens infiniment petits, et qu'à l'un de ces élémens répondent les coordonnées XYZ, et la quantité E de magnétisme libre soit $r = \sqrt{(X-x)^2 + (Y-y)^2 + (Z-z)^2}$; par ce moyen, l'action d'un élément E sur un élément e détruit une partie de la somme $d\Omega$, qui est $\frac{eE\,dr}{r^n}$, si cette force est supposée réciproquement proportionnelle à la puissance n de la distance r.

En désignant par N la valeur de u, qui répond au fil de suspension non tendu, le moment de la force de torsion du fil pourra être exprimé par $\theta\,(N-u)$. Cette force doit être conçue comme si en G, à chaque extrémité du diamètre horizontal du fil, agissait une force tangentielle $= \frac{\theta\,(N-u)}{D}$, D désignant ce diamètre, d'où l'on voit qu'il résulte de l'action de fil une partie de la somme $d\Omega$, qui est $\theta\,(N-u)\,du$.

La pesanteur des particules de l'aiguille ne concourt en rien à la formation de la somme $d\Omega$, puisque u est la variable unique; c'est pourquoi nous avons

$$d\Omega = \Sigma\, Tedx + \Sigma \frac{eE\,dr}{r^n} + \theta\,(N-u)\,du$$

dans laquelle expression la sommation qu'indique le premier terme s'étend à tous les élémens e, et dans le second terme à toutes les combinaisons de tous les élémens individuels e avec tous les élémens E, pris aussi

individuellement ; il est donc évident que la condition de l'équilibre stable consiste en ceci, que $\Omega = \Sigma Tex - \Sigma \frac{eE}{(n-1)\,i^{n-1}} - \frac{1}{2}\,\theta\,(N-u)^2$ devienne un maximum.

XV.

Pour l'objet que nous avons en vue, il convient de disposer toujours les expériences de manière que les axes magnétiques de l'une et l'autre aiguille soient horizontaux, et tous deux à peu près à la même hauteur. Nous admettons donc ces suppositions dans les calculs que nous allons faire.

Rapportons les coordonnées des points de la première aiguille à des axes fixes dans cette aiguille, et qui s'entrecoupent de plus au point h; et soit la direction du premier axe, celle de l'axe magnétique, celle du second horizontale et à droite du premier, celle du troisième verticale et de bas en haut. Soient a, b, c les coordonnées de l'élément e par rapport à ces axes. Soient de même ABC les coordonnées de E par rapport à des axes analogues supposés fixes dans la seconde aiguille, et dont le point d'intersection serait H : ce point, nous le supposons vers le milieu de l'aiguille et à la même hauteur que le point h.

La position du point H se déterminerait très commodément par sa distance au point h et la direction de la droite qui joint ces deux points, s'il s'agissait de calculer seulement une expérience. Mais comme, pour notre objet, nous avons toujours besoin d'employer plusieurs expériences dans lesquelles le point H prend des

positions diverses, qui cependant sont toutes sur la même droite, mais non pas nécessairement sur une droite qui passe par le point h, il est préférable de choisir dès le commencement des désignations telles que l'ensemble de toutes les expériences ne contienne qu'une seule variable. Nous rapporterons donc le point H à un point arbitraire h', qui soit dans le même plan horizontal et dans le voisinage de h, et dont les coordonnées soient α, β et zéro. Nous appellerons R la distance h'H et ψ l'angle de la droite h'H avec le méridien magnétique. Que si encore nous appelons U l'angle de l'axe magnétique de la seconde aiguille avec le méridien magnétique, nous aurons :

$$x = a \cos u - b \sin u$$
$$y = a \sin u + b \cos u$$
$$z = c$$
$$X = \alpha + R \cos \psi + A \cos U - B \sin U$$
$$Y = \beta + R \sin \psi + A \sin U + B \cos U$$
$$Z = C$$

Ainsi tout est préparé pour le développement de la somme Ω et du quotient $\frac{d\Omega}{du}$, qui doit s'évanouir dans le cas de l'équilibre.

XVI.

D'abord il vient $\Sigma Tex = T \cos u \; \Sigma ae - T \sin u \; \Sigma be = m T \cos u$, si nous désignons par m le moment Σae du magnétisme libre de la première aiguille, puisqu'on a $\Sigma be = o$; la partie de $\frac{d\Omega}{du}$ qui provient du premier terme de Ω sera $- m T \sin u$.

Posant, pour abréger,

$$k = \alpha \cos\psi + \beta \sin\psi + A\cos(\psi - U) + B\sin(\psi - U)$$
$$- a\cos(\psi - U) - b\sin(\psi - U)$$

$$l = [\alpha \sin\psi - \beta\cos\psi + A\sin(\psi - U) - B\cos(\psi - U)$$
$$- a\sin(\psi - u) + b\cos(\psi - U)]^2 + (C - c)^2,$$

on aura $r^2 = (R + k)^2 + l$.

Comme dans les expériences dont on fait usage R doit être beaucoup plus grand que les dimensions de l'une ou de l'autre aiguille, la quantité $\frac{1}{r^{n-1}}$ se développe en une série très convergente

$$\left\{ \begin{array}{l} R^{-(n-1)} - (n-1)kR^{-n} + \left(\frac{n^2-n}{2}k^2 - \frac{n-1}{2}l\right)R^{-(n+1)} \\ \quad -\left(\frac{1}{6}(n^3-n)k^3 - \frac{1}{2}(n^2-1)kl\right)R^{-(n+2)} + \text{etc.} \end{array} \right\}$$

dont la loi, s'il était nécessaire, serait facile à assigner. Chacun des termes de la somme $\Sigma \frac{eE}{r^{n-1}}$ après la substitution des valeurs des quantités k, l renfermera un facteur de la forme

$$\Sigma\, e E\, a^{\lambda}\, b^{\mu}\, c^{\nu}\, A^{\lambda'}\, B^{\mu'}\, C^{\nu'}$$

lequel équivaut au produit des facteurs $\Sigma\, ea^{\lambda}\, b^{\mu}\, c^{\nu}$ et $\Sigma\, EA^{\lambda'}\, B^{\mu'}\, C^{\nu'}$, qui dépendent respectivement de l'état magnétique de la première et de la seconde aiguille. Sous ce rapport, tout ce qu'on peut établir en général est restreint aux équations $\Sigma e = o$, $\Sigma ea = m$, $\Sigma eb = o$, $\Sigma ec = o$, $\Sigma E = o$, $\Sigma EA = M$, $\Sigma EB = o$, $\Sigma EC = o$, dans lesquelles M désigne le moment du magnétisme

libre de la seconde aiguille. Dans le cas particulier où la figure de la première aiguille est symétrique, ainsi que la distribution de son magnétisme suivant sa longueur, en sorte qu'il y ait toujours deux élémens correspondans pour lesquels a et e aient des valeurs opposées, b et c des valeurs égales, le centre étant au point h, on aura toujours $\Sigma\, ea^{\lambda}\, b^{\mu}\, c^{\nu} = o$ pour toute valeur paire du nombre $\lambda + \mu + \nu$, et le même résultat s'appliquera à la seconde aiguille, si sa figure et la distribution de son magnétisme sont symétriques par rapport au point H. Ainsi donc, généralement, dans la somme $\Sigma \frac{e\mathrm{E}}{r^{(n-1)}}$, les coefficiens des puissances $\mathrm{R}^{-(n-1)}$ et R^{-n} s'évanouiront. Dans le cas spécial où l'une et l'autre aiguille est symétrique et symétriquement aimantée, et où d'une part le centre de la première, h et h', et de l'autre le centre de la seconde et H coïncident, les coefficiens de $\mathrm{R}^{-(n+2)}$, $\mathrm{R}^{-(n+4)}$, $\mathrm{R}^{-(n+6)}$, etc. s'évanouiront aussi; et, toutes les fois que ces conditions seront à peu près remplies, les coefficiens ne pourront être que fort petits. Le terme principal qui naît du développement de la seconde partie de Ω, savoir, de $-\Sigma \frac{e\mathrm{E}}{(n-1)\, r^{n-1}}$ sera

$$-\tfrac{1}{2}\mathrm{R}^{-(n+1)}\,(n\,\Sigma k^2 - \Sigma l)$$

$$= m\mathrm{MR}^{-(n+1)}\left[\, n\cos(\psi - \mathrm{U})\cos(\psi - u) - \sin(\psi - \mathrm{U})\sin(\psi - u)\,\right].$$

De là on conclut que la partie de $\frac{d\Omega}{du}$, qui répond à l'action de la seconde aiguille, est exprimée par une série de la forme suivante :

$$f\,R^{-(n+1)} + f'\,R^{-(n+2)} + f''\,R^{-(n+3)} + \text{etc.}$$

dont les coefficiens sont des fonctions rationnelles des cosinus et des sinus des angles ψ, u, U, et des quantités α et β, et renferment, de plus, les constantes qui dépendent de l'état magnétique des aiguilles, et, par exemple, on aura

$$f = mM\,[n \cos(\psi - U) \sin(\psi - u) + \sin(\psi - U) \cos(\psi - u)].$$

Le complet développement des coefficiens suivans, f', f'', etc., n'est pas nécessaire pour le but que nous nous proposons ; il suffit d'observer :

1° Que, dans le cas de la symétrie parfaite indiquée tout-à-l'heure, les coefficiens f', f''', etc. s'évanouissent;

2° Que si, toutes les autres quantités restant invariables, l'angle ψ est augmenté de deux droits (ou bien, ce qui est la même chose, si la distance R est prise sur la même droite, prolongée en arrière de l'autre côté du point h'), les coefficiens f, f'', f^{IV}, etc. gardent les mêmes valeurs que précédemment, tandis que f', f''', f^{V}, etc. prennent des valeurs de signe opposé, ou, en d'autres termes, que la série se change en

$$f\,R^{-(n+1)} - f'\,R^{-(n+2)} + f''\,R^{-(n+3)} - \text{, etc.}$$

on conclut facilement de là que, par ce changement de ψ, k se change en $-k$, tandis que l n'éprouve aucun changement.

XVII.

Ainsi donc la condition pour que l'aiguille mobile, sous l'influence de l'ensemble des forces, ne puisse tourner autour d'un axe vertical, est renfermée dans l'équation suivante :

$$o = - mT \sin u + f R^{-(n+1)} + f' R^{-(n+2)} + f'' R^{-} + \text{, etc.} - \theta (u - N).$$

Comme on peut facilement faire que la valeur de N soit, sinon exactement nulle, au moins très petite, et que, de même u, pour les expériences dont il s'agit ici, est renfermée dans des limites très peu étendues, on pourra, sans erreur sensible, substituer au terme $\theta(u - N)$ le terme $\theta \sin (u - N)$ et d'autant mieux, que $\frac{\theta}{mT}$ est une fraction très petite. Soit u^o la valeur de u, qui répond à l'équilibre de la première aiguille en l'absence de la seconde, tellement que l'on ait $mT \sin u^o + \theta \sin (u^o - N) = o$, d'où l'on tire facilement $mT \sin u + \theta \sin (u - N) = [mT \cos u^o + \theta \cos (u^o - N)] \sin (u - u^o)$,
l'on peut ici, sans erreur, au lieu du premier facteur, mettre $mT + \theta$. Ainsi notre équation devient

$$(mT + \theta) \sin (u - u^o) = f R^{-(n+1)} + f' R^{-(n+2)} + f'' R^{-(n+3)} + \text{, etc.}$$

Si nous ne gardons que le premier terme $f R^{-(n+1)}$, la solution est facile, et nous avons : tang $(u - u^o) =$

$$\frac{mM[n \cos(\psi - U) \sin(\psi - u^o) + \sin(\psi - U) \cos(\psi - u^o)] R^{-(n+1)}}{mM + \theta + [n \cos(\psi - U) \cos(\psi - u^o) - \sin(\psi - U) \sin(\psi - u^o)] R^{-(n+1)}}$$

expression dans laquelle nous pourrons supprimer, au même titre, la partie qui renferme le facteur $R^{-(n+1)}$ c'est-à-dire, poser

$$\text{tang}\,(u - u^0) = \frac{mM}{mT + \theta}\left[n \cos(\psi - U) \sin(\psi - u^0) + \sin(\psi - U) \cos(\psi - u^0)\right] R^{-(n+1)} = FR^{-(n+1)}.$$

Si l'on veut prendre un plus grand nombre de termes, il est évident que tang $(u - u^0)$ se développe suivant une série telle que la suivante :

$$\text{tang}\,(u - u^0) = FR^{-(n+1)} + F'\,R^{-(n+2)} + F''\,R^{-(n+3)}, + \text{etc.},$$

dans laquelle, avec un peu d'attention, on voit que les coefficiens F, F′, F″, etc. jusqu'au coefficient de $R^{-(2n+1)}$ inclusivement proviennent respectivement de

$$\frac{f}{mT + \theta}, \frac{f'}{mT + \theta}, \frac{f''}{mT + \theta}, \text{etc.}$$

En changeant u en u^0, mais à partir de là, de nouvelles parties proviendront du terme suivant, lesquelles il n'est point dans notre objet actuel de rechercher plus exactement. Au reste, $u - u^0$ se développera évidemment en une série de même forme, qui coïncide par conséquent jusqu'à $R^{-(3n+2)}$ avec la série qui donne tang $(u - u^0)$.

XVIII.

voit clairement à cette heure que si la seconde aiguille étant placée le long de la même droite, ψ et U restent constans, tandis que la distance R seule varie, les

déviations de l'aiguille mobile hors de son état d'équilibre, qui auraient lieu en l'absence de la seconde aiguille (c'est-à-dire, les angles $u - u^0$) sont observées avec soin, on en pourra tirer les valeurs des coefficiens F, F′, F″, etc., au moyen de l'élimination, quel que soit, du reste, le nombre de ceux qui seront sensibles ; ce qui étant fait, nous aurons

$$\frac{M}{T} = \left(1 + \frac{\theta}{Tm}\right) \frac{F}{n \cos(\psi - U) \sin(\psi - u^0) + \sin(\psi - U) \cos(\psi - u^0)}$$

dans laquelle équation la valeur de la quantité $\frac{\theta}{Tm}$ pourra s'obtenir par la méthode que nous avons donnée dans l'article VIII. Mais, pour la facilité de la pratique, il sera convenable de faire attention aux remarques suivantes :

I. Au lieu de comparer u avec u^0, il vaut mieux comparer entre elles deux déviations opposées obtenues en changeant la position de la seconde aiguille, c'est-à-dire, que R et ψ restant invariables, l'angle U augmente de deux droits. Désignant les valeurs de u qui répondent à ces positions par u', u'', on aurait exactement $u'' = -u'$ pour le cas de la symétrie parfaite, si en même temps $u^0 = o$, mais il est superflu de réaliser avec soin ces conditions par l'expérience, puisque évidemment u' et u'' sont déterminés par des séries semblables, dans lesquelles les premiers termes ont des valeurs exactement contraires, et que de même aussi $\frac{1}{2}(u' - u'')$, comme tang $(u' - u'')$ est donné par une série semblable dans laquelle le coefficient du premier terme est exactement égal à F.

II. Il vaudra encore mieux faire toujours concourir simultanément quatre expériences, en changeant aussi l'angle ψ de deux angles droits, ou, en d'autres termes, la distance R étant prise du côté opposé. Si dans les deux expériences correspondant à ce nouveau changement u''' et u^{IV} sont les valeurs de u, la différence $\frac{1}{2}(u''' - u^{\text{IV}})$ sera de même exprimée par une série semblable, dont le premier terme aura F pour coefficient. Il convient d'observer (ce qui se voit, du reste, facilement par ce qui précède) que si n était un nombre impair, les coefficiens F, F'', F^{IV}, etc. jusqu'à l'infini seraient égaux dans les deux séries pour $u' - u^{\circ}$ et pour $u''' - u^{\circ}$, et que les coefficiens F, F''', F^{V}, etc. jusqu'à l'infini seraient exactement opposés, et de même poue $u'' - u^{\circ}$ et pour $u^{\text{IV}} - u^{\circ}$, en sorte que dans la série qui donnerait $u - u'' + u''' - u^{\text{IV}}$ les termes alternatifs disparaîtraient. Mais dans le cas de la nature où $n = 2$, généralement parlant, cette relation entre les séries qui donnent $u' - u^{\circ}$ et $u''' - u^{\circ}$ n'est pas strictement rigoureuse; car déjà, pour R — ^{6}, les coefficiens ne sont plus exactement opposés. Cependant on peut montrer que, pour ce terme lui-même, une compensation complète résulte de la combinaison $u' - u'' + u''' - u^{\text{IV}}$ en sorte que tang $\frac{1}{4}(u' - u'' + u''' - u^{\text{IV}})$ a la forme suivante :

$$LR^{-3} + L'R^{-5} + L''R^{-7} +, \text{ etc.}$$

Soit plus généralement, en laissant pour quelque temps la valeur de n indéterminée, la forme suivante :

$$LR^{-(n+1)} + L'R^{-(n+3)} + L''R^{-(n+5)} + \text{etc.},$$

dans laquelle $L = F$.

III. Il faudra choisir les angles ψ et U de telle sorte que les légères erreurs qui pourraient être commises en les mesurant ne puissent changer sensiblement la valeur de F. Pour cela, la valeur de U pour une valeur donnée de ψ doit être prise telle que F soit un maximum; par exemple on doit avoir :

$$\text{Cotang}\,(\psi - \text{U}) = n\,\text{tang}\,(\psi - u^\circ),$$

d'où il résulte :

$$\text{F} = \pm \frac{m\text{M}}{m\text{T} + \theta} \sqrt{n^2 \sin^2 (\psi - u^\circ) + \cos^2 (\psi - u^\circ)}.$$

L'angle ψ doit donc être choisi de telle sorte que cette valeur de F soit un maximum ou un minimum. C'est ce qui a lieu pour $\psi - u^\circ$ égal à 90° ou à 270°, et dans ce cas :

$$\text{F} = \pm \frac{nm\text{M}}{m\text{T} + \theta}.$$

L'autre a lieu pour $\psi - u^\circ$ égal à zéro ou à 180°, et alors :

$$\text{F} = \pm \frac{m\text{M}}{m\text{T} + \theta}.$$

XIX.

Il y a donc deux méthodes qui jouissent de la propriété d'être les plus avantageuses dans la pratique. Les élémens en sont réunis dans le tableau qui suit.

Première méthode.

La seconde aiguille a son centre et son axe sur une droite normale au méridien magnétique (1).

DÉVIATION.	SITUATION DE L'AIGUILLE.		SON CENTRE VERS	LE PÔLE BORÉAL VERS
$u = u'$	$\psi = 90°$	$U = 90°$	l'orient	l'orient.
$u = u''$	$\psi = 90°$	$U = 270°$	l'orient	l'occident.
$u = u'''$	$\psi = 270°$	$U = 90°$	l'occident	l'orient.
$u = u^{IV}$	$\psi = 270°$	$U = 270°$	l'occident	l'occident.

Seconde méthode.

La seconde aiguille a son centre dans le plan du méridien magnétique ; son axe est normal à ce plan.

DÉVIATION.	SITUATION DE L'AIGUILLE.		SON CENTRE VERS	LE PÔLE BORÉAL VERS
$u = u'$	$\psi = 0$	$U = 270°$	le nord	l'occident.
$u = u''$	$\psi = 0$	$U = 270°$	le nord	l'orient.
$u = u'''$	$\psi = 180°$	$U = 90°$	le sud	l'occident.
$u = u^{IV}$	$\psi = 180°$	$U = 90°$	le sud	l'orient.

(1) Plus exactement au plan vertical auquel répond la valeur $u = u^{o}$, c'est-à-dire au plan vertical dans lequel l'axe magnétique se tient en équilibre en l'absence de la seconde aiguille. Au reste, dans la pratique la différence peut toujours sans aucun risque être négligée, soit à cause de sa petitesse, soit à cause de la relation dont nous sommes partis dans l'article précédent au n° III.

Posant ensuite $\frac{1}{4}(u' - u'' + u''' - u^{\text{IV}}) = v$ et

$$\text{tang}\, v = \text{L}\text{R}^{-(n+1)} + \text{L}'\text{R}^{-(n+3)} + \text{L}''\text{R}^{-(n+5)} + \text{etc.},$$

on aura pour la première méthode :

$$\text{L} = \frac{nm\text{M}}{m\text{T} + \theta},$$

et pour la seconde méthode :

$$\text{L} = \frac{\text{M}m}{m\text{T} + \theta}.$$

XX.

On déduit facilement de la théorie de l'élimination que le calcul, à cause des erreurs inévitables des observations, devient d'autant plus incertain qu'il y a un plus grand nombre de coefficiens à déterminer par l'élimination. Pour cette raison, le mode prescrit dans l'article XVIII, n° II, est très précieux parce qu'il supprime les coefficiens des puissances telles que $\text{R}^{-(n+3)}$, $\text{R}^{-(n+4)}$. Dans le cas d'une parfaite symétrie, ces coefficiens disparaîtraient d'eux-mêmes, mais il ne serait pas sûr de se confier à cette hypothèse. Au reste, une petite aberration de la symétrie serait d'une bien moins grande importance dans la première méthode que dans la seconde, et si dans cette méthode on prend soin seulement que le point h' à partir duquel se comptent les distances, soit assez exactement dans le méridien magnétique qui passe par h, on trouvera à peine une différence sensible entre $u' - u''$ et $u''' - u^{\text{IV}}$; mais il en est

autrement dans la seconde méthode, surtout si l'appareil exige une position excentrique. Par cette méthode, tant que le local ne permettra pas de faire des observations des deux côtés, on obtiendra une bien moindre précision; de plus la première méthode doit être aussi préférée à ce titre que dans le cas de sa nature on a $n = 2$, et qu'elle donne ainsi une valeur de L double de celle que l'on obtient en employant la seconde. Au reste, si dans la seconde méthode et dans le cas de suspension excentrique nous cherchons à éliminer autant que possible le terme qui contient $R^{-(n+2)}$, il faudra choisir le point h', de sorte que le centre de l'aiguille pour $u = u^0$ soit au milieu de l'intervalle qui sépare h et h'. Quant au calcul qui conduit à ce résultat, nous le supprimons ici pour abréger.

XXI.

Dans les calculs précédens nous avons laissé indéterminé l'exposant n. Du 24 au 28 juin 1832, nous avons fait deux séries d'expériences poussées jusqu'aux distances les plus grandes que permettait la localité, et qui mettront dans le jour le plus clair quelle est la valeur que réclame la nature. Dans la première série, la seconde aiguille (suivant la première méthode de l'article XIX) était placée sur une droite perpendiculaire au méridien magnétique; dans la seconde série, le centre de l'aiguille était dans le méridien magnétique. Voici le tableau synoptique de ces expériences dans lequel les distances R sont exprimées en parties du mètre, et les valeurs des angles $\frac{1}{4}(u' - u'' + u''' - u^{\text{IV}})$ sont désignées par v dans la première série, et v' dans la seconde.

R	ν	ν'
$1^m,1$		1° 57′ 24″,8
1 ,2		1 29 40 ,5
1 ,3	2° 13′ 51″,2	1 10 19 ,3
1 ,4	1 47 28 ,6	0 55 58 ,9
1 5	1 27 19 ,1	0 45 14 ,3
1 ,6	1 12 7 ,6	0 37 12 ,2
1 ,7	1 0 9 ,9	0 30 57 ,9
1 ,8	0 50 52 ,5	0 25 59 ,5
1 ,9	0 43 21 ,8	0 22 9 ,2
2 ,0	0 37 16 ,2	0 19 1 ,6
2 ,1	0 32 4 ,6	0 16 24 ,7
2 ,5	0 18 51 ,9	0 9 36 ,1
3 ,0	0 11 0 ,7	0 5 33 ,7
3 ,5	0 6 56 ,9	0 3 28 ,9
4 ,0	0 4 35 ,9	0 2 22 ,2

Ces nombres, à la première inspection, montrent pour les valeurs un peu grandes de R d'abord, que les nombres de la seconde colonne sont à peu près doubles des nombres de la troisième, et ensuite que les nombres de chaque colonne comparés entre eux sont à peu près en raison inverse du cube des distances, en sorte qu'il ne peut rester aucun doute sur l'exactitude de la valeur $n = 2$; mais pour que cette loi se trouvât encore mieux confirmée par chaque expérience individuellement, nous avons traité tous ces nombres par la méthode des moindres carrés, ce qui nous a fourni les valeurs suivantes des coefficiens :

$$\text{Tang}\ \nu = 0{,}086870\ R^{-3} - 0{,}002185\ R^{-5},$$
$$\text{Tang}\ \nu' = 0{,}043435\ R^{-3} + 0{,}002449\ R^{-5}.$$

Voici le tableau de la comparaison des valeurs calculées par ces formules avec les résultats de l'observation :

R	ν	DIFFÉRENCE.	VALEURS CALCULÉES. ν'	DIFFÉRENCE.
1,1			1°57′22″,0	+ 2″,8
1,2			1 29 46 ,5	— 6 ,0
1,3	2°13′50″,4	+ 0″,8	1 10 13 ,3	+ 6 ,0
1,4	1 47 24 ,1	+ 4 ,5	0 55 58 ,7	+ 0 ,2
1,5	1 27 28 ,7	— 9 ,6	0 45 20 ,9	— 6 ,6
1,6	1 12 10 ,9	— 3 ,3	0 37 15 ,4	— 3 ,2
1,7	1 0 14 ,9	— 5 ,0	0 30 59 ,1	— 1 ,2
1,8	0 50 48 ,3	+ 4 ,2	0 26 2 ,9	— 3 ,4
1,9	0 43 14 ,0	+ 7 ,8	0 22 6 ,6	+ 2 ,6
2,0	0 37 5 ,6	+ 10 ,6	0 18 55 ,7	+ 5 ,9
2,1	0 32 3 ,7	+ 0 ,9	0 16 19 ,8	+ 4 ,9
2,5	0 19 2 ,1	— 10 ,2	0 9 38 ,6	— 2 ,5
3,0	0 11 1 ,8	— 1 ,1	0 5 33 ,9	— 0 ,2
3,5	0 6 57 ,1	— 0 ,2	0 3 29 ,8	— 1 ,0
4,0	0 4 39 ,6	— 3 ,7	0 2 20 ,5	+ 1 ,7

XXII.

Les expériences précédentes ont été entreprises principalement dans le but de mettre tout à fait hors de doute la loi des actions magnétiques, et de plus, de connaître combien il est nécessaire de garder de termes de la série, et quelle précision on peut attendre des expériences. Elles indiquent que si l'on ne descend pas à des distances plus petites que le quadruple de la longueur des aiguilles, deux termes de la série sont suffisans (1). Au reste, les petites erreurs que le calcul

(1) La longueur des aiguilles employées dans ces expériences était d'environ $0^m,3$; si nous eussions essayé de tenir compte dans les calculs du terme qui contient R^{-7}, la probabilité de l'exactitude eût été plutôt affaiblie qu'augmentée.

montre ne doivent aucunement être attribuées tout entières aux erreurs des observations; car plusieurs précautions dont l'emploi permet d'espérer encore un plus grand accord n'avaient pas encore été mises en pratique. Telles sont les corrections dues à la variabilité horaire de l'intensité du magnétisme terrestre dont il faut tenir compte à l'aide d'une autre aiguille, par la méthode dont nous avons parlé article 10, n° II. Pour faire connaître cependant la valeur du magnétisme terrestre, autant du moins qu'on peut le déduire des présentes expériences, nous allons joindre ici l'ensemble du reste des expériences nécessaires à cette détermination.

La valeur de la fraction $\frac{\theta}{Tm}$ pour la première aiguille et pour le fil auquel elle était suspendue, a été obtenue par la méthode de l'article VIII et trouvée égale à $\frac{1}{251,96}$. Par là on obtient :

$$\frac{M}{T} = 0,0436074.$$

Ce nombre comporte le mètre comme unité de distance. Si nous préférons adopter le millimètre pour unité, il faudra le multiplier par le cube de 1000, et l'on aura ainsi :

$$\frac{M}{T} = 43607400.$$

Pour la seconde aiguille, au moyen d'expériences faites le 28 juin, et tout à fait semblables à celles dont nous avons rendu compte dans l'article XI avec une autre aiguille, on a obtenu en prenant encore le millimètre, le

milligramme et la seconde de temps solaire moyen pour unités :

$$TM = 135457900;$$

et par suite éliminant la quantité M,

$$T = 1,7625.$$

XXIII.

Toutes les fois que l'on a pour objet de déterminer par expérience la valeur absolue du magnétisme terrestre, il est fort important que l'ensemble des expériences soit d'une courte durée, de peur qu'il ne survienne quelque changement sensible dans l'état magnétique des aiguilles employées à cette recherche; il sera donc convenable pour observer les déviations de l'aiguille mobile de n'employer que le premier des deux procédés de l'article XX, et en n'opérant seulement qu'à des distances bien choisies, puisque deux termes de la série sont suffisans. Parmi plusieurs applications de cette méthode, nous en choisissons une que nous rapportons ici comme exemple, comme étant celle qui a été faite avec les soins les plus scrupuleux, ces distances ayant été mesurées avec une précision microscopique.

Ces expériences furent entreprises le 18 septembre 1832, avec deux appareils que nous appellerons A et B, et avec trois aiguilles que nous distinguerons par les n°s 1, 2 et 3. Les aiguilles n°s 1 et 2 sont les mêmes qui dans l'article XI étaient appelées première et seconde aiguille. Les expériences forment deux systèmes.

D'abord on a observé les oscillations simultanées de

l'aiguille n° 1 dans l'appareil A, et de l'aiguille n° 2 dans l'appareil B. Le temps d'une seule oscillation réduit aux amplitudes infiniment petites a été trouvé :

Pour l'aiguille n° 1 $15'',22450$
Pour l'aiguille n° 2 $17'',29995$

Le premier de ces temps étant conclu de 305 et le second de 264 oscillations.

Ensuite l'aiguille 3 fut suspendue dans l'appareil A, et l'aiguille n° 1 fut placée dans une ligne droite normale au méridien magnétique, tant vers l'orient que vers l'occident, et la déviation de l'aiguille n° 3 fut observée pour chaque position de l'aiguille n° 1. Ces expériences répétées pour deux distances diverses R ont donné les valeurs suivantes de l'angle ν qu'il faut entendre comme dans les articles 19 et 21.

$$R = 1^m,2 ; \nu = 3^\circ\ 42'\ 19'',4$$
$$R = 1^m,6 ; \nu = 1^\circ\ 34'\ 19'',3.$$

Pendant ces expériences, les oscillations de l'aiguille n° 2 étaient aussi observées dans l'appareil B. A l'époque moyenne répond la valeur de la durée d'une oscillation infiniment petite $17'',29484$ conclue de 414 oscillations.

Le temps était compté au moyen d'un chronomètre dont le retard diurne était de $14'',24$.

Désignons par M et m les momens du magnétisme libre pour les aiguilles n° 1 et n° 3, par θ la constante de la tension du fil dans l'appareil A quand il était chargé soit de l'aiguille n° 1 soit de l'aiguille n° 3, dont le poids est presque le même, nous avons :

$$\frac{\theta}{TM} = \frac{1}{597,4} \text{ comme dans l'article 11,}$$

$$\frac{\theta}{Tm} = \frac{1}{721,6};$$

car l'aiguille n° 3 avait une plus grande énergie magnétique que l'aiguille n° 1.

Le moment d'inertie de l'aiguille n° 1 était déjà connu par des expériences antérieures (voyez l'article 11) qui avaient donné $K = 4328732400$, le millimètre et le milligramme étant pris pour unités.

La variation du thermomètre dans les deux chambres où les appareils étaient établis a été si petite pendant toute la durée de l'expérience qu'il serait superflu d'y avoir égard.

Commençons maintenant le calcul de ces expériences pour en tirer la valeur du magnétisme terrestre T. L'inégalité des oscillations de l'aiguille n° 2 rend manifeste une légère variation d'intensité; donc, pour qu'il soit question d'une valeur fixe et déterminée, nous réduisons la durée des oscillations de l'aiguille n° 1 à l'état moyen du magnétisme terrestre pendant la seconde partie des observations. Cette durée demande une autre correction provenant du retard du chronomètre, et une troisième correction à cause de la torsion du fil. De cette manière la durée d'une oscillation de l'aiguille n° 1 se réduit à

$$15'',22450 \times \frac{17,29484}{17,29995} \times \frac{86400}{86385,76} \times \sqrt{\frac{598,4}{597,4}} = 15'',23530 = t.$$

De là on déduit la valeur du produit TM égale à

$\frac{\pi^2 K}{t^2} = 179770600$. La petite différence qui existe entre cette valeur et celle que nous avons trouvée ci-dessus article 11, pour le 11 septembre, doit être attribuée tant à la variation du magnétisme terrestre qu'à la variation de l'état magnétique de l'aiguille.

Par les déviations observées, nous obtenons :

$$F = \frac{R'^5 \operatorname{tang} \nu' - R^5 \operatorname{tang} \nu}{R'^2 - R^2} = 113056200$$

Si nous prenons le mètre pour unité, et par suite :

$$\frac{M}{T} = \tfrac{1}{2} F \left(1 + \frac{0}{Tm}\right) = 56606437$$

La comparaison de ce nombre avec la valeur de TM produit enfin :

$$T = 1{,}782088$$

comme étant la valeur de l'intensité de la force horizontale du magnétisme terrestre le 28 septembre à 5 heures.

XXIV.

Les expériences qui précèdent ont eu lieu à l'observatoire en choisissant un lieu pour les appareils qui fût le moins voisin possible de toute masse de fer. Néanmoins on ne peut douter que celles qui entrent abondamment dans les murs, dans les fenêtres et dans les portes de l'édifice, et même les parties en fer des grands instrumens astronomiques dans lesquelles le magnétisme terrestre lui-même développe la vertu magnétique,

n'exercent une action sensible sur les aiguilles suspendues. Les forces qui naissent de là changent un peu la valeur comme la direction de la force magnétique du globe; ainsi nos expériences ne représentent pas cette valeur dégagée de toute influence, mais une valeur modifiée suivant la nature de la localité occupée par l'appareil A. Cette modification, tant que les masses de fer ne changent pas de place et que les élémens du magnétisme terrestre (son intensité et sa direction) n'en sont pas fort affectés, doit demeurer sensiblement constante; mais quant à sa valeur absolue, nous l'ignorons encore. Cependant j'aurais peine à croire qu'elle s'élevât à un ou à deux centièmes de la valeur totale de l'intensité. Au reste il ne serait pas très difficile d'en déterminer la quantité, du moins approchée, par expérience, en faisant osciller deux aiguilles dont l'une serait placée dans le lieu de l'observation habituelle dans l'observatoire, et l'autre dans un lieu découvert à une distance assez grande de l'édifice et des masses de fer perturbatrices, et l'on devrait ensuite faire changer de rôle à ces deux aiguilles. Mais jusqu'ici nous n'avons point eu le loisir d'exécuter cette comparaison. Le meilleur remède à ces incertitudes sera un édifice particulier destiné aux observations magnétiques que nous devrons bientôt à la munificence royale, et de la construction duquel le fer sera complétement exclu.

XXV.

Outre les expériences que nous venons de citer, nous en avons fait un grand nombre d'autres semblables à

une époque antérieure, mais avec des soins beaucoup moindres. Cependant nous donnerons ici volontiers le tableau des résultats partiels en mettant de côté ceux qui provenaient d'essais antérieurs à la confection d'appareils suffisamment délicats, et par des procédés moins exacts, avec des aiguilles de dimensions très diverses, quoique tous ces essais donnassent une approximation assez voisine de la vérité. Voici les valeurs de T qui résultent subséquemment d'observations réitérées :

NUMÉROS.	ÉPOQUE.	T.
I.	1832. Mai, 21	1,7820
II.	Mai, 24	1,7694
III.	Juin, 4	1,7713
IV.	Juin, du 24 au 28	1,7625
V.	Juillet, du 23 au 24	1,7826
VI.	Juillet, du 25 au 26	1,7845
VII.	Septembre, 9	1,7764
VIII.	Septembre, 18	1,7821
IX.	Septembre, 27	1,7965
X.	Octobre, 15	1,7860

Les expériences du n° V jusqu'au n° IX inclusivement ont été faites dans le même lieu ; au contraire, les expériences de I à IV en des lieux différens ; le n° X est à proprement parler mixte ; car les déviations ont été observées dans le lieu ordinaire et les oscillations dans un lieu différent. Les expériences des n°s VII et VIII ont été faites à peu près avec le même soin, tandis que celles des n°s IV, V, VI, X ont été moins soignées, et celles des n^{os} I, II et III encore beaucoup moins. Dans les expériences de I à VIII on a employé des aiguilles différentes sans doute, mais cependant à peu près du même

poids et de la même longueur (le poids était entre 400 et 440 grammes), tandis qu'au n° X servit une aiguille pesant 1062 grammes et longue de 485 millimètres. L'expérience n° IX n'a été faite que dans l'intention de reconnaître le degré de précision que l'on pourrait atteindre avec une aiguille très petite; le poids de l'aiguille dont on fit usage n'était que de 58 grammes; l'expérience du reste fut faite avec autant de soin que celles des n°s VII et VIII. Il n'y a pas de doute que la précision des observations ne s'accrût notablement si l'on faisait usage d'aiguilles encore plus massives, dont le poids par exemple s'élevât à 2000 ou à 3000 grammes.

XXVI

Lorsque l'intensité du magnétisme terrestre T est exprimée par le nombre k, il existe corrélativement une certaine unité V, savoir une force de même nature qu'elle, dont la liaison avec les autres unités immédiatement données est renfermée dans ce qui précède, mais cependant d'une *manière* un peu compliquée. Il ne sera donc pas inutile de faire ressortir ici de nouveau cette connexion, afin de mettre sous les yeux d'une manière élémentaire les changemens qu'éprouve le nombre k, si au lieu des unités fondamentales que nous avons adoptées nous en prenons d'autres pour point de départ.

Pour établir l'unité V, il faut partir de l'unité de magnétisme libre M (1) et de l'unité de distance R, et nous

(1) Il est à peine nécessaire d'avertir que la signification précédemment attribuée à ces lettres cesse d'être la même ici.

prenons la force V égale à la force du magnétisme M à la distance R.

Pour l'unité M nous adoptons la quantité de fluide magnétique qui, agissant sur une quantité égale M placée à une distance R, produit une force motrice (ou si l'on aime mieux une pression) égale à celle W qui est prise pour unité, c'est-à-dire égale à la force qu'exerce la force accélératrice A prise pour unité agissant sur la masse P, prise également pour unité.

Quant à la force A prise pour unité, il y a deux moyens de la définir; on peut la déduire ou bien d'une force analogue immédiatement donnée, par exemple, la gravité dans le lieu de l'observation, ou bien encore de son effet sur les corps pour les mettre en mouvement. Dans le second procédé que nous avons suivi dans nos calculs, deux nouvelles unités sont nécessaires, savoir : l'unité de temps S et l'unité de vitesse C, en sorte que la force A prise pour unité est la force accélératrice qui, agissant pendant le temps S, produit une vitesse C; enfin cette vitesse C elle-même est la vitesse qui répond à un espace R parcouru d'un mouvement uniforme pendant le temps S.

Ainsi il est évident que l'unité V dépend de trois unités, soit R, P et A, soit R, P et S.

Supposons donc qu'en place des unités V, R, M, W, A, P, C, S on choisisse d'autres unités V′, R′, M′, W′, A′, P′, C′, S′ liées entre elles par les mêmes relations que les précédentes, et qu'en faisant usage de la mesure V′ le magnétisme terrestre soit exprimé par le nombre k', on demande trouver la relation de k' à k?

Posons :

$$V = vV'.$$
$$R = rR'.$$
$$M = mM'.$$
$$W = wW'.$$
$$A = aA'.$$
$$P = pP'.$$
$$C = cC'.$$
$$S = sS'.$$

v, r, m, w, a, p, c, s étant des nombres, et $kV = k'V'$ ou bien $kv = k'$

$$v = \frac{m}{r^2},$$

$$\frac{m^2}{r^2} = w = pa,$$

$$a = \frac{c}{s},$$

$$c = \frac{r}{s}.$$

Ces équations combinées entre elles nous donnent :

$$\text{I. } k' = k\sqrt{\frac{p}{rs^2}}.$$

$$\text{II. } k' = k\sqrt{\frac{pa}{r^2}}.$$

Tant que l'on conservera le mode de calcul dont nous avons fait usage, il faudra se servir de la première formule ; par exemple, si, au lieu du millimètre et du

milligramme nous prenons le mètre et le gramme pour unités, nous aurons $r = \frac{1}{1000}$, $p = \frac{1}{1000}$, et par conséquent $k' = k$; si nous prenons la ligne de Paris et la livre de Berlin, nous aurons $r = \frac{1}{2,255829}$, $p = \frac{1}{467711,4}$, et par suite $k' = k \times 0,002196161$, d'où par exemple on tire que les expériences du n° VIII donnent alors pour la valeur de T, $T = 0,0039131$.

Si nous préférons suivre l'autre méthode et adopter la gravité comme l'unité des forces accélératrices, nous prendrons pour l'observatoire de Gœttingue $a = \frac{1}{9811,63}$; ainsi gardant toujours ce millimètre et ce milligramme, le nombre k devra être multiplié par 0,01009554, et les changemens de ces unités elles-mêmes devront se faire conformément à la formule II.

XXVII.

Pour passer de l'intensité horizontale T du magnétisme terrestre à l'intensité totale, la première doit être multipliée par la sécante de l'inclinaison. Les observations du célèbre Humboldt nous ont appris qu'à Gœttingue cette inclinaison varie, et que dans ce siècle elle diminue graduellement; car au mois de décembre 1805 il trouva 69° 29′, et au mois de septembre 1826, 68° 29′ 26″. Au 23 juin 1832, avec la même boussole d'inclinaison dont Mayer s'était servi autrefois, j'ai trouvé 68° 22′ 52″, ce qui semble indiquer une marche décroissante dans la diminution de l'inclinaison. Je n'oserais cependant avoir grande confiance dans cette observation, soit à cause de l'imperfection de l'instrument, soit parce que l'observation ayant eu lieu dans l'observatoire, laisse

craindre quelque action perturbatrice de la part des masses de fer qui entrent dans la construction de l'édifice. Au reste, cet élément lui-même sera dans la suite l'objet d'un travail plus spécialement consacré à sa détermination.

XXVIII.

Nous avons suivi dans cette dissertation la méthode généralement adoptée d'expliquer les phénomènes magnétiques, tant parce qu'elle y satisfait complétement que parce qu'elle emploie des calculs beaucoup plus simples que la théorie qui attribue le magnétisme à des courans galvano-électriques circulant autour des particules du corps magnétique. Cette dernière méthode, recommandable à plus d'un titre, notre intention n'a été ni de la confirmer ni de la rejeter, ce qui serait hors de propos puisque la loi de l'action mutuelle des élémens de pareils courans ne paraît pas encore suffisamment éclaircie. Quel que soit au reste le mode adopté désormais pour concevoir soit les phénomènes purement magnétiques, soit les phénomènes électro-magnétiques, ce mode doit infailliblement par rapport aux premiers conduire aux mêmes conclusions que la théorie ordinaire, et toutes les conséquences qui ont été déduites ici en prenant cette théorie pour guide ne pourront éprouver qu'un changement de forme, sans que dans leur essence elles soient aucunement altérées.

Réflexions sur un Mémoire ayant pour titre : Examen comparatif de la Garance d'Avignon et de la Garance d'Alsace;

Notice lue à l'Académie des Sciences le 12 mai 1834 (1).

PAR ROBIQUET.

M. Henry Schlumberger vient de publier dans le numéro 32 du *Bulletin de la Société industrielle de Mulhausen* un mémoire fort intéressant sur l'examen comparatif des garances d'Alsace et d'Avignon. Ce travail renferme une longue série d'expériences faites avec soin, d'où l'auteur a cru pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1° Le carbonate de chaux, ou une des substances ci-

---

(1) Empêché par des raisons particulières de publier immédiatement cette notice, je n'en avais communiqué aucun extrait aux rédacteurs des journaux; cependant il en fut fait mention dans le *Constitutionnel* du 27 mai. L'auteur de cet article, que je n'ai point l'honneur de connaître, me traita avec bienveillance, il me cita même, et mal à propos, j'en conviendrai sans peine, comme faisant autorité en teinture. MM. Kœchlin, Schouch, Ed. Schwartz et H. Schlumberger, justement choqués d'une pareille assertion, réclamèrent avec énergie (V. *Constitutionnel* du 10 juin), et voulant me prouver qu'on peut compter sur un bon accueil de leur part quand on cherche à faire faire quelques progrès à leur industrie, ils profitèrent de l'occasion pour indiquer par d'obligeantes insinuations le peu de

tées au paragraphe VI, est indispensable dans les teintures en garance pour produire des rouges et des violets solides sur toile de coton mordancée à l'alumine et à l'oxide de fer (1).

2° Avec les teintures en garance d'Avignon, qui par sa nature contient du carbonate de chaux, les additions de ce sel ou les additions d'alcali sont inutiles pour produire des couleurs solides lorsque les garances sont très calcaires, comme par exemple celles du Palud, ou quelques autres; cependant on rencontre quelquefois des qualités d'Avignon provenant de terrains peu calcaires qui exigent une très faible addition de craie.

3° Avec la garance d'Alsace, qui par sa nature ne renferme qu'une quantité très faible de sels de chaux, on teint aussi bien les mordans et d'une nuance aussi foncée qu'avec la garance d'Avignon, mais qui ne résistent pas aux opérations d'avivage lorsqu'on a employé de

---

succès de mes recherches en pareille matière. Ils ont eu probablement raison; mais ils éprouveront peut-être quelque regret de leur irritation quand ils reconnaîtront, par la lecture de ma notice, qu'ils m'ont prêté une opinion que je n'ai point émise, et que je ne me suis point permis, comme ils le supposent, de juger des choses qui sont de leur compétence et non de la mienne. Il est seulement vrai que je ne partage pas les idées de M. Schlumberger sur la nature chimique de la garance, et je crois l'avoir dit avec tous les égards qu'on doit à tous ceux qui cherchent la vérité de bonne foi. J'avais communiqué cette notice à M. Chevreul avant d'en donner lecture à l'Académie, et il pourrait attester au besoin que je n'y ai rien changé.

(1) Fixé sur la toile par l'acétate de fer étendu de beaucoup d'eau.

l'eau pure; et au contraire on obtient après les avivages des nuances qui peuvent concourir sous tous les rapports avec les plus belles teintures en garance d'Avignon quand on a ajouté de la craie à la teinture.

4° La garance d'Alsace produit avec le mordant concentré à l'oxide de fer (1) un noir plus solide et plus beau lorsque le bain de teinture est de nature à donner des rouges et des violets qui ne résistent pas aux opérations d'avivage.

5° La chaux, le phosphate neutre de chaux, le carbonate de magnésie, le protoxide de plomb hydraté, le protoxide de zinc, le carbonate de zinc, le protoxide de manganèse, le peroxide de manganèse hydraté, l'hydrate de protoxide de cobalt, l'acétate de chaux et le phosphate de cobalt partagent avec le carbonate de chaux la propriété de produire des couleurs solides avec la matière colorante de la garance. Le pouvoir solidifiant de ces substances diffère de l'une à l'autre et diminue progressivement à partir de la première.

6° La garance d'Avignon perd sa solidité en la traitant par un acide qui agit sur les sels de chaux qu'elle contient.

7° La différence de la garance d'Avignon à celle d'Alsace ne provient que du terrain plus ou moins calcaire dans lequel ces garances ont été cultivées.

On ne saurait s'étonner de voir la garance fixer l'attention d'un grand nombre de personnes, puisqu'elle est devenue aujourd'hui l'une des richesses territoriales de la France et la base d'une de nos plus belles industries

---

(1) Fixé sur la toile par l'acétate de fer concentré.

manufacturières. Il faut donc savoir bon gré à tous ceux qui en font l'objet de leurs recherches et recueillir avec soin tous les faits qui se rattachent à cette précieuse racine. Mais gardons-nous aussi d'admettre légèrement des théories qui pourraient entraîner à de fâcheuses conséquences. Il ne s'agit point ici de simples vues scientifiques, qui peuvent, sans aucun inconvénient, recevoir aujourd'hui une explication et demain une autre; mais bien d'une importante question, qui intéresse au plus haut point l'art de la teinture, et qui peut jeter une grande perturbation dans l'industrie des départemens qui tirent de la culture et de l'exploitation de la garance leur principale source de prospérité. La France, comme on le sait, tirait autrefois ses garances de l'étranger, tandis qu'elle en exporte aujourd'hui pour des sommes considérables. Qu'on remarque, en outre, que cet avantage n'est dû qu'à la qualité supérieure des garances d'Avignon, et on concevra tout ce que les résultats énoncés par M. Schlumberger doivent éveiller de craintes et d'espérances. Nos départemens méridionaux conserveront-ils l'espèce de monopole qui semblait leur être garanti par la nature particulière du sol et par la température de leur climat, et serait-il vrai que la préférence accordée par la plupart des consommateurs aux garances de l'ancien Comtat ne fût réellement justifiée que par la présence d'un peu de craie? Telles sont les importantes questions soulevées, soit directement, soit indirectement, par les observations de M. Schlumberger, et qui, certes, méritent bien d'être approfondies.

Comme je me suis long-temps occupé, soit seul, soit avec MM. Colin et Lagier, de l'étude des garances, et que

nos expériences nous ont conduits à des conclusions différentes de celles adoptées par M. Schlumberger, je demanderai la permission de rappeler ici une partie de ce que nous avons déjà dit en d'autres occasions, et d'y ajouter pour mon compte personnel quelques nouveaux faits qui contribueront, je l'espère, à éclairer la question. Mais, avant d'entrer en matière, il ne sera peut-être pas déplacé de remarquer encore une fois, combien on éprouve de difficultés à faire pénétrer ses propres convictions dans l'esprit des autres.

M. Kuhlmann dit, dans un Mémoire qu'il vient de publier (1), « qu'on voit avec regret que les nombreuses « recherches qui ont été faites sur les produits tincto- « riaux, en fournissant des documens analytiques pré- « cieux sur quelques unes de ces matières, n'ont encore « amené que peu de modifications dans les procédés de « teinture, et que les résultats de ces recherches sont « restés comme des faits curieux consignés dans les « traités scientifiques, et que leur influence sur les pro- « cédés pratiques n'a encore été que bien légère. » Mais cet habile chimiste n'ignore cependant pas que le sort de ces améliorations dépend tout-à-fait de la bonne volonté des manufacturiers, et il sait aussi qu'à tort ou à raison on est le plus ordinairement armé d'une défiance extrême contre tout ce qui sort des laboratoires. A Dieu ne plaise que je cherche ici à inculper qui que ce soit; mais je ne saurais néanmoins me dispenser de faire remarquer l'espèce d'obstination qu'on a apportée à ne pas

(1) Tome LIV, p. 292, *Annales de Chimie et de Physique*, novembre 1833.

vouloir admettre dans la garance l'existence des matières colorantes que nous avons découvertes, M. Colin et moi, en 1826. Cependant ces corps avaient été extraits à l'état de pureté; les commissaires de l'Académie y reconnurent les qualités tinctoriales qui caractérisent la garance; et une richesse colorante qui, sans autre preuve, annonce assez qu'on a affaire au principe lui-même de la coloration. Malgré tout cela, les uns n'ont voulu voir dans ce principe immédiat, volatil et cristallisable, qu'une résine incolore par elle-même, mais plus ou moins teinte par le vrai principe colorant qu'ils cherchent toujours; les autres ont prétendu que l'alizarine, quoiqu'elle exigeât moins de 250° pour se dégager, n'était cependant qu'un produit pyrogéné qui ne préexistait pas dans la racine elle-même. Il est résulté de cette sorte de conflit, que de nouvelles recherches ont été entreprises, et qu'on s'est, selon moi, engagé dans une marche rétrograde au lieu de partir de ce qui est connu. Quoi qu'il en soit, j'arrive au but principal de cette notice, et je vais soumettre mes observations sur le nouveau travail dont il est ici question.

En partant de l'idée dès long-temps émise par Hausmann, qu'une addition de craie est nécessaire en *certaines localités*, pour obtenir de bonnes teintures avec la garance, M. Schlumberger a établi comme une conséquence rigoureuse de ses propres expériences, que sans la craie on ne pouvait obtenir aucune teinture solide avec la garance d'Alsace, et que celle d'Avignon ne devait sa supériorité qu'à la présence d'une certaine proportion de ce sel provenant des terrains calcaires, dans lesquels on cultive cette racine, et qu'il suffit d'a-

jouter un peu de carbonate de chaux aux garances d'Alsace pour les rendre équivalentes aux meilleures garances du Comtat.

Il n'y a, sans doute, rien à objecter contre l'expression d'un fait, et *c'est aux teinturiers seuls qu'il appartient de vérifier celui-ci.* Je me bornerai donc, sous ce rapport, à remarquer que la quantité de craie que M. Schlumberger prescrit d'ajouter aux garances d'Alsace est de beaucoup supérieure à celle que contiennent les bonnes garances d'Avignon, d'après même ses propres analyses. Mais le fait principal dont nous nous occupons ici fût-il avéré, en résulterait-il pour cela que le rôle de la craie dans la teinture en garance soit bien celui qui lui est assigné par M. Schlumberger? J'avoue que j'aurais de la peine à le croire; car tout ce que je connais sur cette matière m'empêche d'admettre une pareille explication. Il n'est aucun de ceux qui ont cherché à épurer la garance, c'est-à-dire à concentrer sa matière colorante même par de simples lavages à l'eau, qui n'aient reconnu que plus ils approchaient de la pureté et plus il leur devenait difficile de teindre avec les eaux ordinaires, et que, loin d'être obligé d'avoir recours à la craie pour teindre, il fallait, au contraire, éviter de plus en plus les eaux calcaires, et à tel point, qu'on ne peut teindre avec l'alizarine elle-même que dans de l'eau parfaitement pure; et c'est là, pour le dire en passant, ce qui rend si difficile tout moyen d'épuration.

Comment donc accorder des résultats en apparence si contradictoires? En voici, selon moi, l'explication la plus probable. Nous reconnaissons dans les garances deux principes colorans : l'*alizarine* et la *purpurine*. Leur

rapport varie suivant la nature du sol, le genre de culture, le climat, l'âge de la racine, etc. Toute teinture solide à base d'alumine dérive nécessairement de l'alizarine; mais nous avons démontré dès l'origine de nos recherches que la plupart des acides s'opposaient à la solubilité de l'alizarine. Il en résulte qu'avec cette matière il n'y a point de teinture possible dans un bain décidément acide. Ce bain devra donc être à peu près neutre, pour que l'alizarine puisse s'y dissoudre, ou du moins pour que son affinité pour les mordans ne soit pas balancée par la présence de cet acide, qui attaque lui-même le mordant et s'en empare, en sorte que ce mordant passe de la surface du tissu dans le bain, et y forme avec la matière colorante une espèce de laque qui y reste en suspension. Or, les bonnes garances d'Avignon n'ont point d'acidité prononcée, tandis que le contraire a lieu pour celles d'Alsace, et leur couleur jaune le décèle suffisamment. En outre, ces dernières contiennent proportionnellement plus de purpurine; aussi conviennent-elles mieux que les autres pour la fabrication des belles laques roses, dont le principe colorant est la purpurine. Ainsi que nous l'avons démontré, M. Colin et moi, une solution chaude d'alun dissout bien la purpurine, et n'attaque pas sensiblement l'alizarine; ce résultat est d'autant plus extraordinaire, que celle-ci, une fois combinée à l'alumine, conserve pour elle une affinité des plus fortes, et qui permet à leur combinaison de résister aux divers agens. Cela posé, lorsqu'on veut teindre avec les garances d'Alsace, l'alizarine se dissout en moindre proportion que la purpurine par cela même qu'elles sont acides. Celle-ci se trouvera enlevée en tout ou en partie;

il y aura teinture, mais cette teinture, quoique belle en apparence, se dégradera sur le pré, résistera mal au savon bouillant, et sera détruite par le chlore et autres agens énergiques; en un mot, elle manquera de solidité, parce que c'est le propre de cette matière colorante d'être fugace; et si on obtient avec elle des laques solides pour la peinture, cela n'est dû, à mon avis, qu'à l'huile qu'on y ajoute. Ce n'est donc pas, selon nous, la même matière colorante qui devient alternativement solide ou fugace, suivant la présence ou l'absence de la craie; mais bien deux matières colorantes tout-à-fait distinctes, dont l'une, la *purpurine*, peut se dissoudre dans une liqueur acide et se porter sur le mordant; et dont l'autre, a besoin d'une neutralité presque complète pour être admise dans le bain de teinture et ne pas y être retenue à l'aide des mordans enlevés par l'acide. C'est là, je pense, ce qui motive l'addition de la craie dans certaines circonstances, c'est-à-dire toutes les fois qu'il y a un acide à saturer comme dans les garances d'Alsace. Les deux matières colorantes concourent alors à la teinture; mais l'alizarine s'y trouve en plus grande proportion, et la portion de purpurine qui s'est fixée est en partie éliminée par les avivages. Cette dernière demeure donc confinée dans le résidu de la teinture. On peut l'en tirer, mais cela ne donnera jamais une teinture solide.

Ce n'est point ici, remarquons-le bien, une théorie qu'on veut substituer à une autre; ce que j'ai l'honneur d'avancer résulte d'expériences précises qui ont été exécutées sous les yeux mêmes de plusieurs membres de l'Académie. Des essais ont été faits en 1832, à une époque où je n'avais point encore l'honneur d'appartenir à l'A-

cadémie des sciences, et ils l'ont été en présence de MM. Chevreul et Dumas, qui ont reconnu que l'*alizarine pure dissoute dans de l'eau distillée*, donnait, avec les mordans à base de fer ou d'alumine, des teintures très belles et très solides.

La craie, selon moi, n'est pas nécessaire pour obtenir des teintures solides en garance; je dirai plus, c'est que sa présence rend toute teinture impossible quand on a affaire à des matières pures, et elle ne devient utile que quand elle se trouve en regard de corps qui nuiraient à la teinture, parce qu'elle vient alors paralyser l'influence fâcheuse de ces corps. Cela est si vrai, qu'on ne peut plus teindre dans des eaux calcaires avec de la garance d'Avignon bien lavée à l'eau froide, et qu'il en faut plus du double de la proportion ordinaire pour bien teindre dans de l'eau pure. Cependant, cette garance ainsi lavée possède encore et toute sa craie et toutes ses parties colorantes; car elle n'en perd que des quantités infiniment petites par les lavages à froid, si on ne se hâte pas trop de les filtrer. L'eau enlève donc certains corps qui exercent une affinité sur la matière colorante, qui aident à sa solubilité, et qui, sans doute, l'entraîneraient en combinaison si la craie n'intervenait. Ces corps font-ils fonction d'acide? Je l'ignore; mais ce qui est positif, c'est qu'en ajoutant quelques gouttes d'acide dans le bain on peut teindre aux doses ordinaires avec cette garance lavée et même dans des eaux calcaires. L'acide, il n'en faut point douter, sert ici, en se combinant à la craie, à empêcher l'influence qu'elle exerce quand elle est en excès. M. Schlumberger a constamment observé qu'un excès de craie occasionait une déperdition notable de matière colorante.

Ce serait ici le lieu d'examiner s'il est bien vrai, comme l'affirme M. Schlumberger, que la garance d'Avignon perd sa solidité en la traitant par un acide, parce qu'il agit sur les sels de chaux qu'elle contient. Mais des motifs particuliers m'empêchent d'aborder aujourd'hui cette question ; j'y reviendrai plus tard.

Ainsi, à notre avis, la craie n'intervient point dans les teintures en garance uniquement pour leur donner de la solidité, mais surtout pour saturer l'excès d'acide, soit celui naturel à la garance, soit celui qui peut se former pendant toute la durée du bain par suite de l'altération de quelques principes. Ce qui m'autorise à parler ainsi, c'est que je me suis assuré qu'en faisant bouillir de la garance dans de l'eau pure, il se dégageait de l'acide carbonique, qui ne peut provenir de la réaction d'un acide libre sur la craie, puisque cela a également lieu avec les garances d'Avignon et d'Alsace. Si, au lieu de traiter ces garances avec de l'eau bouillante, on les chauffe en vaisseaux clos et à sec, sans outrepasser une température de 140 à 150°, on recueille également de l'acide carbonique, et il se produit, en outre, de l'acide acétique sans huile empyreumatique. Il devient donc bien probable que cette réaction résulte de l'altération de quelque principe que nous ne connaissons pas. Peut-être est-ce cette espèce de gélatine qui, beaucoup plus abondante dans les garances d'Alsace, fait prendre leur premier lavage aqueux en gelée très consistante quand on les abandonne quelques heures au repos dans un lieu frais. C'est encore là une très notable différence entre cette garance et celle d'Avignon.

On objectera, sans doute, que s'il était vrai que la craie

n'agisse principalement que comme corps saturant, on pourrait les remplacer par toute autre base, et que cependant, d'après les expériences de M. Schlumberger, on éprouve les plus grandes difficultés pour lui substituer, soit la chaux, soit le sous-carbonate de soude ou la potasse, et que, pour faire ces substitutions, on se trouve restreint dans des limites très resserrées, qu'on ne sau-

enfreindre sans qu'il en résulte des inconvéniens pour la teinture. Il sera facile, avec un peu de réflexion, de voir que tout ceci n'est qu'une conséquence naturelle de ce que nous avons établi. En effet, la craie, comme on le sait, jouit de cet avantage de ne pouvoir nuire par son excès, puisqu'elle est insoluble. Il y a plus, c'est qu'un léger excès est nécessaire, parce qu'il est essentiel qu'aussitôt qu'un peu d'acide se développe il soit immédiatement absorbé. Mais si à la craie on substitue une base soluble, le succès dépendra uniquement de la proportion nécessaire à la saturation. Autrement, si elle fait défaut, on retombera dans tous les inconvéniens d'un bain acide. Si, au contraire, elle est en excès, elle viendra attaquer les mordans ou la matière colorante elle-même, et déterminer un nouveau genre de perturbation dans la teinture. Pour s'en convaincre, il suffira de citer textuellement ce que dit M. Schlumberger de l'emploi de cette base.

« La chaux pure, dit ce chimiste, présente beaucoup « de difficultés dans son emploi en teinture avec la ga- « rance d'Alsace, le nombre des proportions étant très « limité et variant suivant la quantité de la garance. « $\frac{1}{70}$ suffit pour empêcher la teinture du mordant en dis- « solvant entièrement l'alumine combinée avec la toile.

« $\frac{1}{140}$ occasione une perte de matière colorante tout en « rendant les couleurs solides. $\frac{1}{280}$ ne donne, après les « avivages, qu'un rouge brique ; et ce n'est qu'avec $\frac{1}{175}$ « de chaux que la garance rend de belles couleurs so- « lides. »

Si je ne m'abuse, on ne saurait démontrer d'une manière plus positive que la chaux n'a d'efficacité dans la teinture qu'autant qu'elle agit comme corps saturant.

Une grande question reste à débattre. Est-il bien vrai, comme le prétend M. Schlumberger, qu'une bonne garance d'Alsace convenablement additionnée de craie équivaut aux meilleures garances d'Avignon ? C'est aux praticiens à en décider ; mais si ce résultat venait à se vérifier, il faudrait convenir que les fabricans de toile peinte se sont étrangement abusés jusqu'à ce jour ; car il n'en est aucun qui ne connaisse l'utilité de la craie dans les bains de garance, et cependant presque tous donnent la préférence aux garances d'Avignon ; et, si je suis bien informé, il est telle maison d'Alsace qui paie annuellement pour plus de 50,000 fr. de frais de transport (1) pour les garances d'Avignon. Il est bien à présumer qu'une aussi grande augmentation de dépenses dans une branche d'industrie, où on a si grand besoin d'apporter de l'économie pour soutenir la concurrence étrangère, est basée sur les résultats positifs de l'expérience. Au reste, tout

---

(1) MM. Kœchlin, Schwartz et Schlumberger affirment qu'il faut réduire cette évaluation des deux tiers. Comme il y a longtemps que ce renseignement m'a été communiqué, il se peut qu'il ne se trouve plus vrai aujourd'hui ; mais je n'ai rien voulu changer à mon premier texte.

en reconnaissant mon incompétence en pareille matière, je dirai cependant que je suis assez éloigné d'admettre cette espèce d'identité conditionnelle, parce que ces deux variétés de garances diffèrent bien certainement entre elles autrement que par leur acidité. Nous avons déjà eu occasion de signaler un assez grand nombre de dissemblances, dont les unes peuvent être attribuées au sol et les autres au climat. Il est hors de doute, en effet, qu'une élaboration plus complète et plus active doit amener des modifications, soit dans le rapport des principes entre eux, soit dans leur nature elle-même; c'est du moins ce qu'on a constamment observé pour tous les végétaux qui ont été étudiés avec soin sous ces différens points de vue.

Je suis convaincu qu'on est encore fort éloigné de connaître toutes les différences qui existent entre les deux variétés de garance qui nous occupent, et il me suffira, pour le prouver, d'en signaler une que j'ai eu occasion de remarquer il y a déjà long-temps, et que je n'avais pas encore indiquée; peut-être ce fait pourra-t-il trouver son application par la suite. Bartholdi avait prétendu que la craie était surtout utile dans les teintures en garance, parce qu'elle décomposait le sulfate de magnésie contenu dans cette racine, et que la présence de ce sulfate était toujours nuisible à la teinture. Hausmann avait lui-même adopté cette manière de voir; mais elle a été combattue depuis par plusieurs auteurs, et entre autres, par Dingler et Kurrer; M. Schlumberger lui est également opposé, et il se fonde principalement sur la quantité infiniment petite de magnésie que paraissent contenir les garances, puisque ni Kuhlmann, ni John, ni M. Schlumberger lui-même, n'en ont retrouvé en faisant l'analyse

des cendres de cette racine. Il suffit cependant d'ajouter quelques gouttes d'ammoniaque dans un lavage fait à froid de garance d'Alsace, pour qu'il se dépose immédiatement un précipité grenu d'un blanc rosé, qui n'est autre que du phosphate ammoniaco-magnésien. Les échantillons que j'ai eus à ma disposition m'ont tous présenté ce caractère. Le lavage de la garance d'Avignon n'en laisse déposer qu'après un temps plus long et en quantité bien moindre. Sans prétendre ajouter à ce fait plus d'importance qu'il n'en mérite et y entrevoir la cause du peu de solidité de la teinture faite avec la garance d'Alsace seule, je remarquerai néanmoins que, par l'addition de la craie, ce phosphate de magnésie, rendu plus soluble par l'excès d'acide, doit être éliminé, et que son influence, s'il est susceptible d'en avoir, se trouve par cela même annulée.

J'ai dit que les teintures faites avec la purpurine, quoique fort belles en sortant du bain, n'avaient aucune solidité, et cela est très vrai; il n'en faudrait cependant pas conclure qu'elle n'entre absolument pour rien dans les bonnes teintures; mais il sera alors nécessaire que l'alizarine y prédomine pour la garantir de l'action des avivages. On obtient ainsi des teintes plus rosées; et c'est là, sans doute, ce qui justifie la pratique adoptée par plusieurs teinturiers d'avoir recours, dans beaucoup de circonstances, à un mélange des garances d'Alsace ou de Zélande et d'Avignon. J'ajouterai même, puisque l'occasion s'en présente, que je crois que les deux matières colorantes concourent à la belle teinture des rouges turcs, et que c'est à l'huile qu'on doit principalement la fixation de la purpurine. Il est certain aussi que dans

ces sortes de teintures la garance est bien autrement épuisée de ses matières colorantes, surtout pour les cotons filés, que dans les teintures dites au rouleau. Au reste, je m'occupe depuis quelque temps de nouvelles recherches sur la teinture en rouge d'Andrinople. J'ai entrepris ce travail avec M. Richard Duncklenberg, teinturier d'Erlbefeld. Ce jeune manufacturier se livre avec ardeur à l'étude de la chimie; et si nous sommes assez heureux pour débrouiller un peu ce chaos, nous nous empresserons de communiquer nos résultats à l'Académie, parce que nous connaissons tout l'intérêt qu'elle porte aux progrès de l'industrie manufacturière.

Sur la Composition du Nitrobenzide et du Sulfobenzide;

Par E. Mitscherlich.

I. *Du nitrobenzide.*

L'acide nitrique pur et passablement concentré agit si peu sur la benzine, qu'on peut les distiller ensemble sans altérer la benzine. Au contraire, si on la chauffe avec de l'acide nitrique fumant, il se manifeste une réaction avec dégagement de chaleur; aussi ne doit-on ajouter la benzine qu'en petite quantité à l'acide échauffé. La combinaison qui en résulte se dissout entièrement dans l'acide nitrique chaud; mais, par le refroidissement, elle se sépare en partie, et se rassemble à la surface de

la liqueur, parce qu'elle est plus légère que l'acide nitrique. Si l'on étend l'acide avec de l'eau, ce produit tombe au fond du vase, parce qu'il est plus dense que l'eau. En le lavant avec de l'eau et le redistillant, on peut l'obtenir parfaitement pur. Ce composé se présente sous forme d'un liquide légèrement jaunâtre, d'une saveur extrêmement douce et d'une odeur particulière, que l'on peut placer entre celle de l'huile d'amandes amères et de l'huile de cinnamome. Sa densité à 15° est de 1,209; il bout à 213°, et distille sans s'altérer. A 3°, pendant qu'elle se solidifie, des aiguilles cristallines traversent la liqueur. On peut distiller cette substance avec de l'acide nitrique sans qu'elle s'altère. Chauffée avec de l'acide sulfurique étendu, elle distille, si la température est assez élevée, et ne s'altère pas. L'acide sulfurique concentré bouillant la décompose avec dégagement d'acide sulfureux et en colorant fortement la liqueur. Le chlore et le brôme n'ont point d'action sur cette substance à l'état liquide. Cependant, en la faisant passer en vapeur avec du chlore dans un tube porté au rouge, on obtient de l'acide hydrochlorique. Chauffée avec du potassium, elle détonne à briser les vases. Une dissolution aqueuse de potasse a peu d'action sur elle; la dissolution alcoolique à la température ordinaire n'en a pas davantage; mais, en faisant bouillir, le mélange se colore en rouge foncé. En le soumettant à la distillation, il donne une matière rouge et solide à la température ordinaire; j'y reviendrai plus tard. L'ammoniaque ne l'attaque pas.

La substance est presque insoluble dans l'eau; dans l'alcool et l'éther, elle l'est complétement. Les acides concentrés, tels que les acides nitrique et sulfurique,

la dissolvent facilement, et mieux à une haute qu'à une basse température.

La moyenne de deux analyses de la substance dont il s'agit a donné en centièmes les nombres suivans :

Carbone.....	58,53
Hydrogène....	4,08
Azote.....	11,20
Oxigène.....	25,99

Dans la recherche de l'azote, on a brûlé la matière avec de l'oxide de cuivre, d'après la méthode ordinaire, et en ne faisant briser l'ampoule qu'après l'expulsion de l'air du tube à combustion, au moyen d'acide carbonique fourni par du carbonate de plomb ; après la combustion terminée, tout l'azote qui pouvait rester dans le tube a été chassé par le même moyen. Cette méthode, que l'on doit à M. Dumas, me semble donner des résultats très exacts.

La composition ci-dessus détaillée se rapproche tellement de celle-ci :

Carbone.....	58,92	=	12	vol. de carbone,
Hydrogène....	4,008	=	10	d'hydrogène,
Azote.....	11,37	=	2	d'azote,
Oxigène.....	25,69	=	4	d'oxigène,

qu'il serait difficile d'en trouver une qui convînt mieux.

La densité de la substance déterminée au moyen de l'appareil dont nous avons donné la description est de 4,40. Deux autres expériences, dans lesquelles on a opéré sur un grand excès de matière et négligé le résidu d'air, ont donné 4,35 et 4,38. Comme on trouve toujours

une densité un peu trop forte, parce que la température du tube est un peu moindre que celle du bain de métal, on peut dire :

1 vol. nitrobenzide =	3 vol. carbone	2,5314
	2 vol. $\frac{1}{2}$ hydrogène...	0,1720
	$\frac{1}{2}$ vol. azote.....	0,488
	1 vol. oxigène.....	1,1026
		4,2940

Mais, comme un volume d'acide nitrique se compose très probablement de $\frac{1}{2}$ vol. d'azote et de 1 $\frac{1}{4}$ vol. d'oxigène, un volume de gaz acide nitrique a dû se combiner avec un volume de benzine, tandis qu'il s'est séparé de la combinaison un $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène et un $\frac{1}{4}$ volume d'oxigène.

II. *Sulfobenzide.*

En ajoutant de petites quantités de benzine à de l'acide sulfurique de Nordhausen, jusqu'à ce que, en agitant, celle-ci ne s'y dissolve plus, puis, en versant de l'eau dans la liqueur, il se sépare, avec un peu de benzine mise en excès, une substance cristalline en si petite quantité, qu'elle forme à peine un ou deux centièmes de la benzine employée. Si l'on sature avec du carbonate de baryte, que l'on décompose par le sulfate de cuivre, et qu'on laisse évaporer la liqueur obtenue, elle donne des cristaux d'un composé formé par de l'oxide de cuivre et l'acide du sel de baryte soluble, c'est-à-dire du benzosulfate de cuivre. Si, au contraire, on met de la benzine en contact avec de l'acide sulfurique anhydre, celle-ci n'est point décomposée, et il n'y a, par conséquent,

pas de dégagement d'acide sulfureux ; on obtient un liquide épais qui se dissout entièrement dans un peu d'eau ; mais, si on le mêle avec beaucoup d'eau, il s'en sépare une plus grande quantité de la substance cristalline ; elle s'élève à 5 ou 6 pour cent de la benzine employée. En saturant l'acide avec de la baryte et décomposant le sel de baryte soluble au moyen de sulfate de cuivre, il arrive quelquefois qu'après l'évaporation on n'obtienne pas de cristaux du sel de cuivre, et que, dans d'autres circonstances, on n'en ait qu'une partie, qui est du benzosulfate de cuivre ordinaire ; une autre partie, et c'est la plus grande, se sépare sous forme d'une poudre cristalline, lorsqu'on a évaporé à siccité la dissolution. On obtient un sel semblable en traitant la substance cristalline par de l'acide sulfurique chaud et concentré ; aussi, ai-je regardé comme vraisemblable que ce sel de cuivre incristallisé renferme un acide qui se forme dans la réaction de l'acide sulfurique sur la substance cristalline. Je reviendrai sur ce sujet dans une notice que je dois publier incessamment sur la composition de cet acide.

La substance cristalline, qui n'est que fort peu soluble dans l'eau, peut être complétement purifiée de l'acide qu'elle retient par des lavages à l'eau. Pour l'avoir absolument pure, on la dissout dans l'éther, on filtre la dissolution et on la laisse cristalliser ; puis on soumet les cristaux à la distillation.

On peut obtenir cette combinaison, qui est soluble dans l'alcool et l'éther, en cristaux bien déterminés, en évaporant cette dissolution. A 100°, elle se fond en un liquide transparent et incolore, et bout à une tempéra-

ture dont le degré est placé entre celui de l'ébullition du mercure et celui du soufre. Elle est inodore et incolore. Elle est insoluble dans les alcalis ; se dissout dans les acides, et en est précipitée par l'eau. Chauffée avec de l'acide sulfurique, elle se combine avec lui et forme un acide particulier, qui donne, avec la baryte, un sel soluble. Les autres acides ne l'altèrent pas. Chauffée à l'état de mélange avec du nitrate ou du chlorate de potasse, elle distille sans s'altérer. Elle se décompose avec détonnation dans du salpêtre en fusion bien chaud, ou dans du chlorate de potasse porté à une température assez élevée pour qu'il entre en décomposition. A la température ordinaire, le chlore et le brôme n'ont pas d'action sur elle ; mais en chauffant la substance jusqu'à ce qu'elle commence à bouillir, ces deux corps la décomposent, et il se forme du chlorure de benzine, sur lequel je reviendrai plus tard. Après un grand nombre d'expériences inutiles, dans lesquelles j'ai fait passer cette substance sur l'oxide de cuivre, puis sur un mélange de chlorate de potasse et de chlorure de potassium ou de carbonate de cette base, je suis parvenu, à l'aide de cette décomposition, à déterminer exactement le soufre et l'oxigène qu'elle renferme. J'ai eu l'hydrogène et le carbone par la combustion ordinaire avec l'oxide de cuivre.

0,335 gram. de substance ont donné 0,801 gr. d'acide carbonique, qui renferment 0,2217 gr. de carbone, et 0,1375 gr. d'eau, qui représentent 0,01525 d'hydrogène.

0,295 gr. décomposés par le chlore, après qu'on eut fait passer les produits dans l'ammoniaque, et qu'on en

eut bien purgé l'appareil avec de l'ammoniaque, ont donné 0,304 de sulfate de baryte, qui renferment 0,1045 d'acide sulfurique.

La substance se compose donc en 100 parties de :

66,18	de carbone,
4,552	d'hydrogène,
35,42	d'acide sulfurique,
106,152	

L'excès que présente l'analyse et le rapport du carbone à l'hydrogène montrent suffisamment que ce composé est formé de la manière suivante, savoir :

66,42	carbone....	=	12 C,
4,52	hydrogène..	=	10 H,
14,57	soufre	=	S,
14,49	oxigène....	=	2 O.

Les deux combinaisons se sont donc formées par l'union de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique avec la benzine en un composé neutre, et parce que 2 volumes d'hydrogène et 1 volumes d'oxigène, faisant ensemble 2 volumes d'eau, se sont séparés de la combinaison. C'est là certainement la cause pour laquelle l'union est si intime, que l'on ne peut décomposer ces corps par les moyens qui servent ordinairement à éliminer les acides. Ces exemples sont très décisifs dans leur genre, et permettent d'en tirer une conclusion directe relativement à la composition d'un grand nombre de substances organiques. Comme ces produits se rapprochent beaucoup des amides, je propose pour la première le nom

de *nitrobenzide*, et pour la seconde, celui de *sulfobenzide*. Par analogie, on pourra nommer *chlornaphtalide* le produit qu'on obtient en distillant le chlorure de naphtaline solide, opération dans laquelle du chlore et de l'hydrogène se dégagent.

(*Poggendorf annalen*, B. XXXI, n° 40.)

Sur deux Classes particulières d'Atomes de composés organiques.

Par E. Mitscherlich.

Pour le développement des lois de la composition des corps organiques, il est incontestablement nécessaire d'exposer les divers points de vue sous lesquels on peut la considérer; et quand bien même par la suite on prouverait qu'ils ne sont pas exacts, on n'en devrait pas moins des remerciemens à celui qui les aurait énoncés, s'ils avaient conduit à la découverte de faits nouveaux; et je pense que, sous ce rapport, en considérant les résultats auxquels ont conduit les recherches sur la benzine et ses combinaisons, que j'ai déjà fait connaître, et celles que je publierai encore, on ne pourra blâmer les théories que j'ai proposées pour expliquer de quelle manière on peut se représenter l'arrangement des corps qui entrent dans ces combinaisons.

Ces combinaisons, en effet, aussi bien que beaucoup d'autres, nous mènent à croire qu'il y a, en outre de la classe ordinaire, deux classes particulières d'atomes or-

ganiques. L'une d'elles comprend les substances dont les élémens sont plus intimement unis entre eux que cela n'a lieu dans leurs combinaisons ordinaires avec les autres corps; l'autre renferme les substances qui sont le résultat de la combinaison de deux corps composés, ou d'un corps simple, avec un corps composé, et desquelles une partie s'est séparée.

La première classe d'atomes se rencontre aussi bien dans les corps inorganiques que dans les corps organiques; mais les uns et les autres fournissent des composés chimiques qui, avec la même composition, possèdent des propriétés différentes, et on en donne avec raison pour cause que les corps peuvent s'unir plus ou moins intimement. On peut aussi observer dans plusieurs corps un dégagement de chaleur pendant leur transformation d'une substance en une autre (1).

Comme les acides phosphorique ou silicique forment avec les bases des combinaisons plus intimes ou moins stables, suivant qu'on les prépare par la voie sèche ou par la voie humide, et que dans les combinaisons organiques nous connaissons déjà plusieurs composés isomériques, tels que les acides tartrique et racémique, il est naturel d'admettre deux, et peut-être un plus grand nombre de degrés d'intimité dans les combinaisons; et il

---

(1) J'ai vu la première expérience de ce genre dans une leçon que fit en 1820 M. Berzélius en présence du prince royal de Suède; c'était avec de la gadolinite. Il expliqua ainsi parfaitement comment par la suite il avait établi la théorie de l'isomérie. Depuis ce temps, je l'ai reproduite moi-même dans mes cours de chaque trimestre, avec les expériences qui s'y rattachent.

ne me paraît pas invraisemblable que nous ne connaissons de quelques substances organiques que leurs combinaisons intimes. Au nombre de ces combinaisons, je pourrais mettre celles des hydracides avec l'éthérine, par exemple, l'éther muriatique; le sucre de raisin, comme étant un composé d'alcool, d'acide carbonique et d'eau. Nous ne connaissons pas de combinaisons de l'acide carbonique, de l'eau ou d'autres acides, avec l'éthérine, qui correspondent aux combinaisons ordinaires de cet acide, et que nous puissions regarder comme les moins stables. A ces combinaisons plus intimes appartiennent celles de l'acide sulfurique avec la naphtaline, l'alcool, l'éther et beaucoup d'autres.

A la seconde classe appartient probablement un très grand nombre de composés, dont il sera cependant très difficile de déterminer le mode de composition. La benzine fournit dans ses combinaisons, à part quelques unes, les meilleurs exemples. En effet, 4 atomes de benzine, qui renferment 12 atomes de carbone et 12 atomes d'hydrogène (puisque chaque atome de benzine renferme 3 atomes de carbone et 3 atomes d'hydrogène), s'unissent de telle manière avec les combinaisons de l'oxigène, que 2 atomes d'hydrogène sont éliminés avec 1 atome d'oxigène; en sorte que, par conséquent, l'atome composé contient 1 atome d'eau de moins que les substances qui lui ont donné naissance. On est conduit naturellement, par la théorie atomique, à admettre l'existence de cette classe d'atomes, en considérant que là où les atomes des deux corps combinés entre eux sont le plus rapprochés les uns des autres, il peut y avoir lieu à ce qu'une semblable combinaison se forme et se sépare. Le fait même

donne des idées un peu plus claires que celles qu'on avait pu se former jusqu'à présent sur la juxta-position des atomes; de plus amples recherches feront voir jusqu'à quel point on peut les étendre. On ne réussit que rarement à décomposer les combinaisons de cette classe en substances dont elles sont formées. Ordinairement elles sont très intimes, et la température élevée qu'il faut employer pour dissocier leurs élémens, et les actions réciproques que ces derniers exercent les uns sur les autres, les altèrent avant que les affinités du moyen décomposant qu'on emploie puissent agir. Ainsi le nitrobenzide, comme je l'ai déjà dit, lorsqu'on le chauffe avec de la potasse, ne se change pas en benzine et acide nitrique. Les benzosulfates chauffés avec un excès de base ne se transforment pas entièrement en benzine et acide sulfurique. Outre ces deux derniers, on obtient d'autres produits; de sorte que, parmi les combinaisons de la benzine, l'acide benzoïque seul (acide benzocarbonique), qui n'appartient à cette classe que lorsqu'il est combiné à l'oxide d'argent, lui seul, dis-je, donne de la benzine et de l'acide carbonique.

Il est donc naturel que dans ce grand nombre d'acides organiques on ne puisse pas toujours isoler l'hydrogène carboné, bien que leur analyse (par exemple, celle des corps que M. Chevreul a obtenus par la saponification, et qu'il a analysés) montre clairement qu'ils sont formés d'un hydrogène carboné et d'acide carbonique, puisque lorsqu'on les combine avec une base, ils fournissent un atome d'eau, comme le benzoate d'argent.

Les recherches que j'ai entreprises sur les combinaisons de la benzine m'ont empêché de suivre plus loin

ces décompositions. Déjà j'ai réussi, dans le temps que je préparais la benzine, à retirer de la distillation de l'acide margarique avec de la potasse en excès, outre des produits gazeux, un liquide plus léger que l'alcool absolu, mais que je n'ai point encore obtenu assez pur pour que son point d'ébullition fût constant. La facilité avec laquelle l'acide sulfurique et d'autres substances le décomposaient, me fit suspendre son étude pour entreprendre d'abord celle de la benzine, qui ne se décompose pas aussi facilement. J'ai provisoirement donné à cette substance le nom de *saponine*. Il me paraît aussi très vraisemblable qu'une grande partie des acides végétaux les plus répandus, tels que l'acide citrique, sont des combinaisons d'hydrogène carboné avec de l'acide carbonique ou d'autres oxides de carbone. Mais, comme l'atome très composé de l'acide benzosulfurique (1 atome d'acide benzoïque et 2 atomes d'acide sulfurique) appartient à cette classe d'atomes aussi bien que l'acide appartient à celles des acides les plus remarquables par la grande quantité de sels cristallisables qu'il fournit, et que de plus beaucoup d'acides organiques pourraient être composés de la même manière que l'acide benzosulfurique, on aurait tort d'expliquer la composition compliquée de ce dernier par le calcul seul et d'une manière probable; car des interprétations fondées sur de tels calculs ne peuvent qu'être inexactes dans leurs résultats.

Il est encore difficile de décider quelles sont les combinaisons organiques indifférentes qui appartiennent à cette classe; doit-on y placer les camphres, les stéaroptènes, les huiles volatiles oxigénées dont la composition est analogue à celle du nitrobenzide et du sulfobenzide;

c'est ce qu'on doit faire, ce me semble, pour une grande partie de ces corps.

L'urée, considérée comme une combinaison d'acide carbonique et d'ammoniaque, dont un atome d'eau s'est séparé, appartient sans contredit à cette classe d'atomes, ainsi que les autres amides. Nous trouverons encore un grand nombre de composés qui, au lieu de céder 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxigène combinés sous forme d'eau, perdent 2 atomes d'hydrogène unis à 2 atomes soit de chlore, soit de brôme, d'iode, de cyanogène, de soufre, de sélénium ou de tellure. On trouve un exemple de cette combinaison dans la chloronaphtalide qu'a étudiée M. Laurent, et qu'on obtient en distillant le chlorure de naphtaline. J'ai déjà avancé que je regardais comme vraisemblable que les combinaisons du benzoïle avec le chlore, l'iode, le soufre et le cyanogène sont formées de benzine et de gaz chloroxicarbonique, etc.; et en effet, ces composés seraient, dans ce cas, tout-à-fait analogues aux autres combinaisons de la benzine; car dans le chlorure de benzoïle, par exemple, 4 volumes de gaz benzine s'unissent à 4 volumes de gaz chloroxicarbonique, et il se sépare une combinaison de 2 volumes d'hydrogène avec 2 volumes de chlore. J'ai cherché inutilement jusqu'ici à obtenir d'autres combinaisons du gaz oxide de carbone de cette classe, tantôt en exposant à la lumière solaire du brôme et de l'oxide de carbone, tantôt en chauffant dans du gaz chloroxicarbonique des composés de soufre, de brôme, d'iode, etc. Je n'ai pas mieux réussi à obtenir quelque réaction entre du gaz chloroxicarbonique et de

la benzine, que j'ai exposés ensemble à la lumière solaire. Cependant, je doute d'autant moins de la réussite future de cette expérience, que M. Dumas a préparé de l'éther par une action analogue du gaz chloroxicarbonique sur l'alcool.

(*Ann. de Poggendorff*, tome XXXI, n° 40, 1834.)

Sur la Préparation du Mercaptan et l'Ether sulfocyanique;

PAR M. JUSTUS LIEBIG.

L'odeur particulière du mercaptan ou éther thialique, qui, d'après sa description, devait avoir une grande analogie avec l'éther sulfocyanique, me donna l'idée de préparer ces deux corps afin de pouvoir comparer leurs propriétés. J'ai déjà dit qu'en employant de l'hydrosulfate de sulfure de potassium pur et des sulfovinates, on doit obtenir du mercaptan pur sans mélange d'éther thialique, parce qu'il semble que ce dernier doit sa formation à la seule présence du sulfure double de barium dans le sulfure de barium ordinaire. Cette hypothèse s'est complétement confirmée.

Une dissolution de potasse de 1,28 à 1,3 de densité a été saturée entièrement d'acide hydrosulfurique, et la liqueur mêlée dans une cornue avec un volume égal au sien d'une dissolution de sulfovinate de chaux au même degré de concentration. La cornue était placée dans un bain-marie, et en communication avec un appareil ré-

frigérant très simple, dont Geiger a donné la description dans son *Manuel de Pharmacie*, quatrième édition, planche II, fig. 16 A.

Aussitôt que l'eau du bain-marie entra en ébullition, le mercaptan distilla avec un peu d'eau. Le mélange dans la cornue se boursouffla faiblement sans donner la moindre écume; il se dégagea seulement dans le commencement de la distillation des traces d'acide hydrosulfurique, et l'on obtint tout le mercaptan sans avoir eu besoin d'une température plus élevée. Après avoir chauffé plus tard la cornue à feu nu et continué l'ébullition, on n'a pas augmenté la quantité de mercaptan obtenue primitivement au bain-marie. Le produit a été très abondant.

Le mercaptan obtenu par le procédé que je viens de développer a été privé de l'hydrogène sulfuré qui lui était adhérent en le rectifiant sur du mercaptide de mercure, et de son eau, en le mettant en digestion avec du chlorure de calcium. Il possède toutes les propriétés que Zeise lui a attribuées dans son plus grand état de pureté; il a une odeur de poireau pénétrante et éthérée; sa densité à 21° a été trouvée égale à 0,835. J'ai trouvé dans son point d'ébullition une différence frappante; car, chauffé tout seul ou avec de l'eau, en mettant du fil de platine dans le vase, il est entré en ébullition à 36°,2 sous la pression de 27′ 7″ 8‴, et il a conservé cette température jusqu'à la volatilisation de la dernière goutte. Dans cette expérience, j'ai rectifié plusieurs onces dans une cornue tubulée portant un très bon thermomètre de Collardeau. Zeise place son point d'ébullition

entre 62 et 63°; s'il n'avait donné que le nombre 63, je penserais que les chiffres ont été changés de place par une faute d'impression, et je crois du reste la chose très vraisemblable. Cette différence m'a conduit à faire une analyse du mercaptan. Outre qu'elle prouve que la méthode que j'ai donnée fournit le mercaptan parfaitement pur et exempt d'éther thialique, elle ne me semble pas sans intérêt, parce que Zeise n'a analysé que la matière combinée au mercure, et que, d'ailleurs, on ne peut pas appeler superflue une confirmation directe de l'exactitude parfaite de ses conclusions.

Après m'être convaincu par une expérience directe qu'en faisant passer du mercaptan en vapeur sur de l'oxide de cuivre porté au rouge, il ne se produit que de l'eau et de l'acide carbonique, et point d'acide sulfureux, j'ai soumis ce corps à la combustion dans mon appareil. Par excès de précautions, j'ai fait passer le gaz sur de l'oxide brun de plomb.

0,500 grammes ont donné 0,713 d'acide carbonique et 0,436 d'eau; ce qui correspond à la composition de

			Calculé.	Trouvé.
4 at.	carbone	305,748	39,050	39,26
12	hydrogène...	74,878	9,563	9,63
2	soufre	402,330	51,386	51,11
		782,956	100	100

Zeise l'a exposé à un froid de — 22° sans le solidifier; sa volatilisation à l'air doit par conséquent produire un plus grand degré de froid; car si l'on tient suspendue à

une pointe de verre très déliée une goutte de mercaptan et qu'on accélère la vaporisation par un léger courant d'air, on la voit se solidifier en une petite masse formée de petites feuilles, et qui a la consistance du beurre; puis au bout de quelques instans elle fond et disparaît.

Sous l'influence d'une chaleur élevée, le mercaptan paraît pouvoir se combiner facilement avec l'oxide de cuivre. J'ai vu qu'en faisant passer sa vapeur sur de l'oxide de cuivre très chaud, mais pas encore rouge, il se formait une masse cristalline blanche, tandis que beaucoup d'eau était mise en liberté.

Si l'on met du mercaptan en contact avec de l'oxide de mercure, il se produit un sifflement avec dégagement de chaleur comme le ferait de l'acide sulfurique concentré versé dans l'eau. Si le mercaptan est tenu en dissolution par de l'esprit de vin, il se sépare en chauffant et ajoutant une quantité suffisante d'oxide de mercure, un liquide oléagineux, lourd, limpide et incolore, qui est du mercaptide de mercure fondu. Il résulte des expériences de Zeise que si le mercaptan était mêlé avec de l'huile thialique, celle-ci doit toute rester dissoute dans l'alcool. Mais cette liqueur ne contenait pas une quantité appréciable d'huile thialique; car, mêlée avec de l'eau, elle a occasioné un trouble qui a été produit non pas par un corps oléagineux, mais par du mercaptide de mercure en dissolution. Dans le but maintenant de séparer du mercaptide de mercure formé, l'huile thialique qui lui aurait été mêlée, je l'ai fait bien bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool à 80°. Les premières décoctions donnèrent par le refroidissement une quantité

de cristaux si grande, que le tout se prit en masse. J'ai d'abord attribué cette solubilité à l'huile thialique qui était mêlée au produit; mais la septième ou la huitième décoction se comporta comme la première, et je réussis enfin à dissoudre tout le mercaptide de mercure et à l'obtenir cristallisé. D'après une expérience approximative, j'ai vu que 1 partie de mercaptide de mercure se dissout dans 12 à 15 parties d'alcool bouillant. Ce moyen me paraît être le meilleur pour avoir du mercaptide de mercure absolument pur. La décoction alcoolique bouillante se prend par un refroidissement lent en feuilles peu consistantes et d'un grand éclat, qui, lorsqu'on les sèche, ont le brillant de l'argent poli. Les feuilles cristallines sont transparentes, incolores, et se fondent à 85° en un liquide clair à peine coloré en jaune.

Dans la préparation de l'éther cyanosulfurique, dont l'existence me paraît très douteuse d'après des expériences antérieures que j'ai faites sur la facilité extraordinaire avec laquelle se décompose l'acide hydro-cyanosulfurique, je me suis convaincu que ce liquide oléagineux, lorsqu'on l'a rectifié sur un peu de chaux pour le dépouiller de tout l'acide hydro-cyanosulfurique dont il peut être imprégné, ne contient pas de sulfocyanogène ou de combinaison azotée analogue, mais bien, que tout l'azote de l'acide hydro-cyanosulfurique reste combiné comme ammoniaque avec l'acide sulfurique. Ce corps est une combinaison analogue à l'huile thialique; mais, tel qu'on l'obtient, il semble renfermer du sulfure de carbone mélangé. Le mercaptan ne contient pas de traces d'éther cyanosulfurique; il ne donne

avec l'acétate de plomb et l'oxide de mercure aucune des réactions qui caractérisent si bien le premier. Son odeur n'est ni pénétrante, ni analogue à celle du poireau; mais plus désagréable, en ce qu'elle se rapproche de celle de l'oignon. On peut attribuer au mélange de sulfure de carbone la différence qui m'a semblé exister en quelque sorte entre ce corps et l'huile thialique.

(*Annalen der Pharmacie*, B. XI, Heft 1, 1834.)

Procédé pour obtenir l'Oxide de Chrôme cristallisé;

PAR M. F. WÔHLER.

L'oxide vert de chrôme ($2\,Cr + 3\,O$), jusqu'ici connu seulement sous forme pulvérulente, est cependant susceptible de former les plus beaux cristaux. On l'obtient très facilement dans cet état par la décomposition du perchloride de chrôme à une température élevée.

Ce corps remarquable est, à ce qu'on sait par les expériences de M. H. Rose, une combinaison de 2 atomes d'acide chromique avec 1 atome de perchloride de chrôme, $= 2\,\dot{\dot{\dot{C}}}r + Cr\,Cl^6$. Cette composition est parfaitement constatée par la manière dont il se décompose à une température élevée. En effet, en faisant passer sa vapeur à travers un tube de verre chauffé au rouge, il est changé entièrement en oxide de chrôme, qui se dépose dans le tube sous forme cristalline, et en un mé-

lange gazeux de chlore et d'oxigène. De 2 atomes de la combinaison on obtient 3 atomes d'oxide de chrôme, 12 atomes de chlore et 3 atomes d'oxigène.

Les propriétés de l'oxide de chrôme ainsi formé sont très remarquables. Il n'est pas vert, mais noir et doué d'un éclat parfaitement métallique. Il se dépose en des masses cohérentes et dures, dont la face intérieure est couverte de cristaux les plus nets et les plus brillans. Ces cristaux ont absolument la même forme que le peroxide de fer natif (fer oligiste). Ainsi l'isomorphie de ces deux oxides, reconnue déjà depuis long-temps dans leurs combinaisons correspondantes, est confirmée aussi par l'identité de leur forme à l'état isolé. Outre cela, les caractères extérieurs de ces deux oxides sous forme cristalline sont si analogues, qu'on pourrait, au seul aspect, prendre l'un pour l'autre. Bien plus, la pesanteur spécifique de cet oxide de chrôme ne diffère presque pas de celle de l'oxide de fer; elle est = 5,21. Mais, de même que les cristaux noirs et métalliques de l'oxide de fer donnent une poudre rouge, les cristaux de l'oxide de chrôme donnent une poudre verte de la même nuance que présente cet oxide dans son état ordinaire. D'un autre côté, cet oxide cristallisé, par son extrême dureté, a de l'analogie avec l'alumine cristallisée ou le corindon, qui est isomorphe également avec lui. Il raye non seulement le cristal de roche, mais aussi la topaze, l'hyacinthe, et il coupe véritablement le verre. On peut admettre que cet oxide, à l'état cristallisé, est aussi dur que le corindon, qui est, à l'exception du diamant, le plus dur de tous les corps.

Par le procédé suivant, j'ai constamment obtenu les plus beaux cristaux d'oxide de chrôme. Dans une petite cornue de verre on verse 20 à 30 grammes de perchloride de chrôme ; ensuite, on chauffe au rouge le col même de la cornue, ce qui s'exécute sans danger de le briser et de la manière la plus convenable, en le faisant plonger dans un bout d'un tube de porcelaine, mais sans qu'il touche celui-ci. Quand ce dernier est bien incandescent, on fait entrer en ébullition modérée le chloride, et on continue de l'évaporer ainsi entièrement. L'opération terminée, on trouve l'intérieur du col de la cornue garni de la plus brillante cristallisation.

Quant à la préparation du perchloride de chrôme, la manière la plus avantageuse consiste à fondre ensemble, dans un creuset ordinaire, 10 parties (= 3 atomes) de sel marin avec 16,9 parties (= 3 atomes) de chromate de potasse neutre, d'introduire la masse brisée en gros morceaux dans une cornue, et d'y verser 30 parties (= 12 atomes) d'acide sulfurique bien concentré. Aussitôt il se manifeste une réaction si vive que, sans qu'on ait besoin de chauffer, le chloride est dans peu de minutes passé dans le ballon ajouté à la cornue.

Préparation de la Créozote;

Par F. Th. Hubschmann.

Je prends l'huile de goudron telle que la fournissent les fabriques de vinaigre de bois, je la mets dans une

grande cornue en y ajoutant un peu de sable, afin de multiplier les bulles qui se forment pendant l'ébullition et d'affaiblir ainsi la violence des soubresauts, puis je distille. Je mets de côté le produit qui se compose de beaucoup d'eupione, d'acide acétique, etc., jusqu'à ce qu'un liquide qui coule goutte à goutte de la cornue tombe au fond de l'eau; alors je change de récipient, et je continue jusqu'à ce que la masse devienne écumeuse. Le liquide abondant qui a été recueilli est mis dans un vase avec à peu près le double de son volume d'eau, à laquelle on a ajouté assez d'acide sulfurique pour que le fluide qui contient la créozote, puisse seulement monter à la surface, puis on porte lentement la liqueur à l'ébullition qu'on entretient pendant quelques minutes. Après avoir ôté de dessus le feu et laissé refroidir, on sépare les deux liquides en enlevant celui de dessous qui est incolore, et rectifiant dans une cornue plus propre l'huile qui est devenue très brune; opération qui se fait très promptement en tenant chaude la voûte de la cornue, lorsque l'eau absorbée a cessé de distiller. Ce dernier produit doit être traité de nouveau comme tout à l'heure avec le même acide sulfurique étendu d'eau; il se colore de nouveau en brun, mais après avoir été rectifié dans la cornue précédente, débarrassée d'eupione, il a une couleur jaune de paille. Pour séparer l'eupione du produit rectifié, on le dissout dans une dissolution de potasse caustique d'après la méthode de Reichenbach, et l'on a soin que la dissolution de potasse ne touche pas à la créozote. On sépare l'huile légère qui surnage, on chauffe la lessive, et après le refroidissement, on la conver-

tit au moyen de l'acide sulfurique déjà employé en une dissolution de sulfate de potasse et en créozote colorée qui surnage. Cette dernière, après avoir été isolée, lavée en l'agitant avec de l'eau, mêlée avec un peu de potasse en dissolution jusqu'à léger excès, puis distillée dans une cornue nouvelle, fournit une créozote presque incolore, qui se brunit cependant à l'air; c'est pourquoi il faut la laisser pendant quelques semaines à la cave dans une bouteille ouverte, en y mêlant un peu de potasse. La créozote de nouveau colorée, rectifiée sur la lampe à l'alcool, est satisfaisante, et se conserve même au contact de l'air d'autant plus incolore qu'elle est restée plus long-temps exposée à l'action de l'atmosphère avant la dernière purification. Ce procédé apporte une économie notable dans l'emploi de la potasse en dissolution; quelquefois aussi la séparation de l'eupione exige tout au plus une seconde dissolution dans la potasse. A l'état de dilution où se trouve l'acide sulfurique, on n'a point à craindre de réaction, et je ne doute point que tout autre corps indifférent, un sel neutre par exemple, ne puisse le remplacer, puisqu'il ne s'agit que de donner à l'eau une densité un peu plus grande que celle de la créozote, afin que d'une part elle soit immédiatement en contact avec l'air, et que d'une autre, la dissolution n'atteigne pas le point d'ébullition de la créozote. Cette préparation a été ordonnée dans ma pharmacie ainsi que dans plusieurs autres, soit à l'extérieur soit à l'intérieur, et employée jusqu'à la dose de un demi-drachme dans une mixtion de 8 onces; elle n'a jamais occasioné un de ces symptômes effrayans que M. Rei-

chenbach a observés avec une créozote préparée par une méthode plus abrégée. Au reste, la créozote ne soutient pas non plus ici sa première réputation; il lui restera cependant une petite place dans les pharmacies, ne serait-ce que pour la vertu remarquable qu'elle possède d'amortir la douleur des dents cariées.

(*Ann. der Pharmacie*, t. XI, cahier Ier, p. 40.)

Réponse à la Note de M. Payen insérée dans le tome LVI *des Annales de Chimie et de Physique, page* 370;

PAR M. GUÉRIN VARRY.

A la suite de son Mémoire sur la fécule, M. Payen craignant que la question qu'il a traitée ne parût pas assez claire, offre de prouver à l'aide d'expériences décisives :

« Qu'aucun des principes immédiats dénommés par M. Guérin *amidin soluble*, *amidin tégumentaire* et *amidine*, ne possède isolément, ni réuni aux deux autres, les propriétés physiques de l'amidone telle qu'elle existe dans la fécule. »

Je ferai remarquer d'abord qu'il était indispensable que l'auteur de la note fît connaître les *expériences décisives* à l'aide desquelles il prétend prouver ce qu'il

avance. Il n'en cite pas une seule : manière fort commode d'attaquer les travaux de quelqu'un.

Quant à moi je ne l'imiterai pas ; j'avance que l'amidone, préparée par l'un des sept procédés de M. Payen, est composée de deux parties, l'une soluble et l'autre insoluble dans l'eau froide.

Comme, d'après ce chimiste, la cohésion de l'amidone varie suivant le mode de préparation qu'il emploie, je me sers de celui qu'il a mentionné très brièvement p. 344, sous le titre de 2°, seulement j'indique les proportions d'eau et de fécule sur lesquelles j'opère.

On broie une partie de fécule avec cinq parties d'eau froide pendant un temps qui dépend de la quantité de fécule sur laquelle on agit ; la matière est mêlée avec dix parties d'eau froide ; le liquide décanté est passé un nombre convenable de fois au travers d'un filtre double préalablement lavé. La liqueur filtrée, diaphane, et ne laissant apercevoir aucun tégument au microscope, est évaporée à siccité dans le vide sous le récipient de la machine pneumatique. L'amidone ainsi obtenue est placée sur une toile métallique à mailles serrées, qui est tangente à la surface de l'eau contenue dans un verre à pied. A peine ce liquide est-il en contact avec l'amidone, qu'on voit des stries abondantes gagner le fond du verre. Il reste sur la toile une matière insoluble dans l'eau froide.

Puisque M. Payen admet que la liqueur filtrée contenant l'amidone ainsi préparée, est *diaphane*, qu'elle n'offre *aucun tégument* visible au microscope, et puisque d'après l'expérience que je viens de rapporter, l'a-

midone mise sur l'eau sans aucune agitation donne des *stries* abondantes, il en résulte qu'il est forcé de convenir que cette liqueur filtrée est une *dissolution* dans toute la force de l'expression, car on dit généralement qu'une substance se *dissout* dans un liquide lorsqu'elle forme avec lui des *stries*, que la liqueur filtrée est *diaphane*, et lorsque celle-ci ne laisse voir au microscope *aucune matière en suspension*.

Peut-on s'étonner d'après ce qui précède que les trois principes immédiats que j'admets dans l'amidon n'aient pas les propriétés de l'amidone de M. Payen.

La preuve que je viens de donner, que l'amidone n'est pas un principe immédiat, me dispense de répondre aux autres objections de l'auteur.

Lettre de M. C. G. à MM. les Rédacteurs des Annales de Chimie et de Physique sur un Principe nouveau de Chimie.

Messieurs,

La chimie organique s'enrichit chaque jour de composés nouveaux parfaitement définis ; mais ces composés, d'une nature plus ou moins complexe, sont l'objet de fréquentes discussions, sous le point de vue de l'arrangement de leurs élémens. Ainsi, les éthers formés par les oxacides sont considérés comme renfermant, tantôt de l'éther sulfurique, tantôt du bicarbure d'hydrogène. Ces manières de voir, tant qu'elles ne se rattacheront pas à

quelque principe général, pris en dehors de ces composés, seront également admissibles ; et c'est pour fournir un guide dans de semblables spéculations, que je me détermine à vous soumettre humblement et à vous prier de faire imprimer dans vos *Annales*, si vous l'en jugez digne, le principe suivant : *deux corps composés ne se combinent entre eux que lorsqu'ils renferment chacun un élément commun ou isomorphe*. Je connais quelques exceptions ; mais elles ne me paraissent pas suffisantes pour infirmer le principe que je viens d'énoncer, et qui est l'expression d'un grand nombre de faits très variés, que je pourrais citer. Je me réserve de le développer plus tard ; mais pour le moment je me borne à remarquer, contrairement à l'opinion de M. Dumas, et conformément au principe énoncé, que, dans les éthers composés, l'oxacide doit être combiné avec de l'éther et non de l'hydrogène bicarboné ; le même principe m'avait conduit à rejeter l'existence des chlorures d'oxide, et à admettre, dans les composés désignés sous ce nom, l'existence d'un oxacide, avant qu'elle n'eût été démontrée par les belles recherches de M. Balard. Il doit aussi déterminer à rejeter l'existence des hydrochlorates hydrobromates... à base d'oxide, etc.

Un de vos abonnés.

Paris, 14 novembre 1834.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	758,27	+18,6	65	758,06	+21,4	53	757,70	+21,9	51	758,20	+17,4	50	+21,9	+12 8	Nuageux.	S. O.
2	759,52	+22,2	70	758,92	+22,4	53	758,60	+23,0	51	761,18	+15,6	75	+23,0	+15,6	Nuageux.	S. O.
3	763,00	+19,8	70	762,24	+19,8	43	761,09	+21,2	41	761,00	+16,0	66	+21,2	+11,2	Nuages clairs.	E.
4	759,60	+20,6	66	758,46	+24,9	54	757,05	+26,0	50	756,55	+20,4	70	+26,0	+13,0	Beau.	S. E.
5	756,90	+20,2	60	756,40	+28,0	55	756,08	+27,6	54	757,55	+21,6	50	+28,0	+18,6	Vapeurs et nuages.	S. S. O.
6	759,68	+17,7	70	759,60	+18,3	54	759 50	+19,0	54	761,42	+15,6	70	+19,0	+15,6	Pluie fine.	O.
7	761,54	+17,8	60	760,30	+19,6	53	758,50	+19,4	50	756,83	+15,0	70	+19,6	+ 9,2	Nuageux.	E. faible.
8	750,50	+14,2	88	749,35	+20,9	82	748,68	+20 2	90	747,93	+16,1	02	+20,9	+13,8	Pluie par intervalle.	S. faible.
9	746,44	+17,6	70	746,37	+20,0	64	757,57	+19,3	51	750,42	+14,5	80	+20,0	+14,5	Nuageux.	S. O. fort.
10	754,90	+17,6	60	754,90	+19,6	53	754,36	+20,6	50	754,55	+14,2	80	+20,6	+14,0	Nuageux.	S. O. faible
11	754,40	+20,4	65	753,86	+22,7	64	753,22	+24,0	50	755,37	+19,4	70	+24,0	+11,2	Quelques petits nuages.	S. E.
12	759,75	+19,6	60	760,06	+21,8	55	760,10	+22,4	52	762,02	+19,0	66	+22,4	+12,2	Couvert.	E. faible.
13	765,35	+18,8	68	765,27	+21,8	55	765,05	+21,5	56	765,87	+16,6	62	+21,8	+15,2	Nuageux.	N. E.
14	766,97	+16,0	65	766,10	+18,4	50	765,50	+19,4	42	765,35	+15,0	56	+19,4	+ 9,8	Beau.	N. E.
15	763,72	+14,6	66	762,40	+19,0	58	760,72	+21,0	48	759,32	+16,6	60	+21,0	+10,0	Beau.	E. faible.
16	757,63	+23,0	65	757,43	+25,4	64	756,66	+27,5	53	757,28	+21,6	75	+27,5	+13,6	Beau.	S. E. faible.
17	758,83	+23,0	80	758,30	+29,4	64	757,63	+30,0	50	758,07	+23,6	75	+30,0	+16,6	Nuageux.	S. faible.
18	759,97	+20,8	74	759,88	+27,4	62	759,43	+29,0	52	760,56	+23,4	64	+29,0	+16,6	Légers nuages.	S. E. faible.
19	761,20	+21,0	76	760,75	+25,3	53	760,44	+27,4	40	762,10	+18,8	50	+27,4	+16,6	Beau.	E. faible.
20	762,97	+20 0	70	762,45	+26,6	60	761,57	+28,6	49	761,95	+24,0	64	+28,6	+14,8	Beau.	N. O.
21	761,30	+19,0	82	760,73	+21,8	65	759,40	+24,5	60	759,86	+16,8	80	+24,5	+13,0	Nuageux.	N.
22	758,56	+16,0	80	758,14	+20,0	65	757,27	+21,4	51	758,02	+16,0	65	+21,4	+13,6	Légers nuages.	N. E.
23	759,80	+14,1	68	759,50	+16,7	50	759,12	+17 5	50	760,04	+13,6	60	+17,5	+10,6	Nuageux.	E. faible.
24	760,17	+13,0	70	759,60	+17,0	45	758,80	+18,2	42	760,90	+11,8	60	+18,2	+ 7,1	Légers nuages.	E. faible.
25	760,86	+12,0	68	760,45	+16,8	49	759,60	+18,1	40	760,54	+11,5	54	+18,1	+ 7,5	Légers nuages.	N. N. E.
26	760,47	+14,0	64	759,78	+19,6	44	758,52	+20,6	42	758,52	+14,2	60	+20,6	+ 8,6	Nuageux.	N.
27	756,86	+13,0	65	755,64	+25,8	53	754,80	+27,0	40	756,72	+17,0	95	+27,0	+ 9,4	Nuageux.	S. E.
28	758,44	+17,0	86	758,67	+20,2	68	758,25	+21,4	53	759,95	+15,6	80	+21,4	+15,6	Nuageux.	O.
29	761,65	+15,2	80	761,00	+18,6	60	760,30	+19,0	49	760,43	+14,0	55	+19,0	+12,0	Légers nuages.	E. faible.
30	759,40	+12,5	75	758,13	+16,8	56	757,25	+18,6	54	757,99	+13,0	58	+18,6	+ 6,4	Beau.	E. faible.
1	757,02	+18,6	68	756,46	+21 5	56	755,89	+21,8	54	756,56	+16,6	70	+22,0	+13,5	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	761,08	+19,7	69	760,65	+23,8	59	760,03	+25,1	49	760,79	+19,8	64	+25,1	+13,7	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 0,79⁵
3	759,75	+14,6	74	759,16	+19,3	55	758,33	+20,6	48	759,25	+14,4	67	+20,6	+10,4	Moyennes du 21 au 30.	Terrasse, 0,79⁵
	759,28	+17,6	70	758,76	+21,5	57	758,08	+22,5	50	758,88	+16,9	67	+22,6	+12,5	Moyennes du mois, + 17,6.	

Nouvelles Recherches sur la Chaleur spécifique des Corps solides et liquides;

PAR M. AVOGADRO.

Dans un Mémoire publié parmi ceux de la Société Italienne (tome 20e, partie physique), et dont j'ai donné l'extrait dans les *Annales de Chimie et de Physique*, janvier 1834, j'ai exposé le résultat de mes expériences sur la chaleur spécifique de plusieurs corps d'une composition chimique bien déterminée, et j'ai cherché à représenter ces résultats, et autres de même genre alors connus, par une loi dépendant de la composition de ces corps, et de la constitution qu'on peut attribuer à leurs molécules, selon les différentes classes auxquelles ils appartiennent, loi qu'on peut regarder comme une extension de celle de MM. Dulong et Petit pour les corps simples.

Depuis la publication du Mémoire cité, j'ai soumis aux expériences quelques corps simples, dont la chaleur spécifique, importante à connaître pour compléter le système des applications de la loi dont j'ai parlé, était jusqu'ici inconnue ou douteuse. D'un autre côté, M. Neumann a publié, dans les *Annales de Physique et de Chimie*, de Poggendorf, en Allemagne, n° 9, de 1831, ses expériences sur la chaleur spécifique d'un grand nombre de minéraux, dont je n'ai eu connaissance qu'après la rédaction de mon Mémoire. J'ai fait remarquer dans un *post-scriptum*, au même Mémoire, que les déterminations de Neumann s'accordant à très peu près avec les

miennes, pour celles des substances que nous avons examinées l'un et l'autre, permettaient d'ailleurs d'étendre et de multiplier les applications de la loi que j'ai établie, quoique M. Neumann n'ait eu aucune idée de cette loi, et n'en ait même cherché aucune, propre à lier entre eux ses résultats pour les substances de composition chimique différente. Je me propose, dans le présent Mémoire, de faire connaître les résultats de mes nouvelles expériences, de les comparer avec la théorie, et de prendre ensuite aussi en considération les résultats de M. Neumann, pour en déduire, concurremment avec les miens, l'ensemble aussi complet que possible des conséquences qui en résultent pour la constitution atomique des différens corps à l'état solide ou liquide, d'après laquelle notre loi satisfait à leurs chaleurs spécifiques observées.

Iere Section. *Détermination expérimentale de la chaleur spécifique de quelques corps simples, et comparaison avec la loi de Dulong et Petit.*

Dans mon premier Mémoire, je ne m'étais occupé, parmi les corps simples, que de la détermination de la chaleur spécifique du carbone, sur laquelle il pouvait rester quelque inexactitude, malgré les expériences de de Crawford et autres à son égard; et la considération de la chaleur spécifique de ce corps m'avait conduit à proposer une modification à la manière d'appliquer aux corps simples en général la loi de Dulong et Petit, consistant à réduire à moitié le coefficient de cette loi employé par ces physiciens.

Les nouvelles déterminations que je dois faire connaître ici regardent trois corps, pour lesquels la con-

naissance de la chaleur spécifique et sa comparaison avec la loi de Dulong et Petit, et en général avec nos idées précédemment développées sur les lois de la chaleur spécifique des corps, m'a paru importante pour la théorie. Ces corps sont le phosphore, l'arsenic et l'iode.

Les deux premiers de ces corps, par l'analogie de leurs combinaisons, offraient beaucoup d'intérêt pour la détermination comparative de leurs véritables atomes, telle qu'elle peut résulter de l'application convenable de la loi de Dulong et Petit; d'autant plus que, d'après les expériences de M. Dumas et de M. Mitscherlich, ces deux corps à l'état gazeux présentent, comme le soufre, une densité qui ne répond pas à l'atome qui leur a été attribué par Berzélius, relativement à l'oxigène, et qui paraît le plus naturellement suggéré par l'analogie de leurs combinaisons. La chaleur spécifique du phosphore n'avait pas encore été déterminée, que je sache. Pour l'arsenic, on avait une détermination de Gadolin (*Dissertatio chimico-physica de theoriâ caloris corporum specifici. Abone* 1784), mais relativement à laquelle on pouvait douter si l'arsenic examiné était à l'état métallique ou à celui d'oxide; et il était d'autant plus nécessaire de s'assurer de la chaleur spécifique de ce métal, que M. Berzélius a dit que la chaleur spécifique trouvée à l'arsénic par MM. Dulong et Petit ne s'accorde point avec leur loi, quoique je ne trouve point cette détermination relative à l'arsenic dans leur Mémoire publié dans les *Annales de Chimie et de Physique, avril* 1819.

La chaleur spécifique de l'iode, de laquelle on n'avait jusqu'ici aucune connaissance, était aussi importante à

déterminer, à cause des inductions qu'on en pouvait tirer relativement aux substances qui offrent la plus grande analogie avec lui dans leurs combinaisons, et dont on n'a pas non plus déterminé jusqu'ici la chaleur spécifique, ni à l'état solide ou liquide, ni à l'état de gaz, comme le chlore, le brôme et le fluor.

Mes expériences sur la chaleur spécifique du phosphore ont été faites par refroidissement, c'est-à-dire, en observant de combien de degrés le phosphore refroidi à plusieurs degrés au dessous de zéro refroidissait le liquide contenu dans le vase extérieur; car, le phosphore fondant à une température peu élevée, on aurait pu difficilement éviter, en procédant par la chaleur, d'y comprendre la température à laquelle ce changement d'agrégation a lieu, ce qui aurait rendu les résultats de ces expériences tout à fait fautifs. J'ai déjà donné une idée de la manière d'opérer ainsi par refroidissement dans mon premier Mémoire, à l'occasion de la détermination de la chaleur spécifique de la glace. J'ai employé, comme dans les expériences sur la glace, un froid naturel, et je m'y suis servi de même d'un appareil de plus grandes dimensions que pour les expériences ordinaires, et qui permettait d'opérer sur une quantité de substance plus considérable relativement à celle du liquide du vase extérieur, pour suppléer à la petitesse de l'intervalle de température. Ce liquide du vase extérieur était de l'esprit de vin, pour éviter la congélation partielle de l'eau, qui aurait pu avoir lieu au contact du corps refroidi au moment de l'immersion. Le calcul des expériences a été fait par la méthode indiquée dans mon premier Mémoire, à l'aide d'expériences comparatives faites

par réchauffement sur de l'eau enfermée dans le vase intérieur au lieu du phosphore. Dans les expériences sur le phosphore, le poids introduit dans le vase intérieur s'en trouva de 85,2 grammes; j'en fis deux dans deux matins différens, où la température de l'air extérieur, auquel j'avais laissé exposé pendant la nuit le vase contenant le phosphore, était d'environ — 8° c., tandis que la température de la chambre où j'opérais, et de l'esprit de vin du vase extérieur de l'appareil, était à peu près + 8°, en sorte que la différence était de 16° environ. Ces températures furent au reste déterminées exactement dans chacune des expériences pour y appliquer le calcul. La moyenne entre ces deux expériences, assez d'accord entre elles, m'a donné 0,385 pour la chaleur spécifique du phosphore, en prenant pour unité celle de l'eau.

Quant à l'arsenic, il n'y avait aucun inconvénient à procéder par réchauffement dans l'eau bouillante, avec l'appareil ordinaire. Je me servis d'arsenic métallique bien pur en petits morceaux. Le petit vase intérieur de l'appareil s'en trouva contenir 47 $\frac{1}{4}$ grammes. Par la moyenne de deux expériences, j'ai trouvé 0,081 pour sa chaleur spécifique, résultat peu différent de celui donné par Gadolin dans l'ouvrage cité plus haut, savoir, 0,084, et qui prouve que c'est bien à l'arsenic métallique qu'on devait rapporter son expérience.

Pour la détermination de la chaleur spécifique de l'iode, je procédai par refroidissement, pour éviter la formation considérable de vapeurs d'iode, qui devrait avoir lieu à la température de l'ébullition de l'eau. J'employai encore ici d'abord l'appareil métallique de plus

grandes dimensions, en procédant et calculant comme je l'ai dit pour le phosphore. Le poids de l'iode que le vase intérieur se trouva contenir fut d'environ 150 grammes. La moyenne de ces expériences, calculées par les formules et les expériences comparatives rappelées ci-dessus, me donna 0,082 pour la chaleur spécifique de l'iode. Mais comme le froid naturel auquel j'avais exposé le vase contenant l'iode n'avait été, dans ces expériences, qu'un peu inférieur à 0°, et que je n'avais obtenu ainsi qu'une différence d'environ 10° entre la substance et le liquide du vase extérieur, il me restait quelque doute sur l'exactitude de ce résultat; j'ai cru, en conséquence, devoir répéter ces expériences en opérant d'une manière différente, quoique toujours par refroidissement. Au lieu d'expérimenter en hiver, pour avoir un froid absolu considérable, j'opérai en été, saison où je pouvais avoir commodément une température de + 20° et plus dans les appartemens, et je portai la température de la substance à 0° juste, par le moyen de la glace pilée dont j'environnai le vase intérieur qui la contenait; et, comme j'avais remarqué que l'iode attaquait par sa vapeur les surfaces métalliques de mes appareils ordinaires, même à des températures peu élevées, je me servis ici d'un appareil particulier, dont le vase intérieur était une bouteille de verre. J'employai pour liquide de l'eau simplement, n'y ayant plus ici de motif de se servir d'un liquide de difficile congélation, tel que l'esprit de vin. Je fis, d'ailleurs, sur ce nouvel appareil toutes les expériences comparatives, et les calculs préparatoires analogues à ceux que j'avais faits sur mes appareils précédens. Par les expériences que je fis avec cet

appareil, en opérant sur 168 grammes d'iode, je trouvai, tout calcul fait, 0,089 pour sa chaleur spécifique, résultat peu différent de celui que m'avait donné le premier mode d'opérer, et qui paraît mériter plus de confiance. Au reste, vu l'intervalle toujours peu considérable de température dans ces expériences par refroidissement, on ne doit encore regarder les résultats obtenus par leur moyen que comme approximatifs; mais cette approximation nous suffit pour notre but, qui est de comparer ces résultats avec ceux que donnerait la théorie, en adoptant l'atome qui y satisfait de plus près.

Pour examiner d'abord, sous ce point de vue, le résultat que nous avons trouvé pour la chaleur spécifique du phosphore, supposons, pour un moment, que l'atome de phosphore analogue à celui de l'oxigène gazeux, ou formé d'un même nombre d'atomes simples partiels, fût la moitié de 1,9616 que Berzélius lui attribue actuellement, en prenant pour unité celui de l'oxigène, savoir, 0,9808, comme l'analogie des métaux et du soufre, d'après la manière dont je leur ai appliqué la loi de Dulong et Petit dans le premier Mémoire, pourrait le faire penser. Si l'atome du phosphore restait tel à l'état solide, comme l'application immédiate de la loi dont il s'agit le suppose pour l'oxigène et pour les autres corps que je viens de nommer, sa chaleur spécifique calculée, en prenant, comme dans le Mémoire cité, pour le coefficient de la loi la moitié de celui de Dulong et Petit, devrait être $\frac{0,1875}{0,9808} = 0,1912$; ce n'est que la moitié à très peu près de la valeur que je lui ai trouvée par mes expériences, savoir, 0,385. Il faut donc que l'atome de phosphore à l'état solide soit plus petit que celui que nous venons de sup-

poser. Mais si l'on ne veut point que le phosphore fasse exception à la loi de Dulong et Petit appliquée immédiatement, comme aux autres substances simples, cet atome du phosphore à l'état solide doit être celui même de constitution analogue à l'atome gazeux de l'oxigène; on devra donc en conclure que l'atome de phosphore pris dans ce sens n'est que le quart de celui adopté par Berzélius, savoir, n'est que 0,4904. Alors la chaleur spécifique calculée, en supposant que cet atome reste tel à l'état solide, sera $\frac{0,1875}{0,4904} = 0,3824$, presque identique avec la chaleur spécifique observée 0,385. Si l'on adopte ce nombre 0,4904 pour le véritable atome du phosphore, un de ces atomes devra prendre $\frac{5}{8}$ d'atome d'oxigène pour former l'acide phosphorique, ou, ce qui revient au même, cet acide sera formé par l'union de 8 atomes de phosphore et 5 d'oxigène. Selon l'atome du phosphore admis par Berzélius, l'acide phosphorique aurait été analogue, pour la composition atomique, à l'acide nitrique; 5 atomes d'oxigène se joignent à 2 atomes de phosphore ou à 2 atomes d'azote pour former les deux acides respectivement. Selon notre détermination, ce serait le quadruple du véritable atome du phosphore, qui se comporterait dans ces deux acides, et probablement dans les autres combinaisons, comme l'atome de l'azote simple.

On sait que, d'après les expériences de M. Dumas, confirmées par celles de M. Mitscherlich, la densité de la vapeur du phosphore est conforme à l'atome que Berzélius lui attribuait autrefois, ou double de celle qui répondrait à cet atome, tel qu'il l'admet actuellement. Si l'atome du phosphore est celui auquel nous avons été

conduits, c'est-à-dire le quart de l'atome de Berzélius, la densité du gaz de phosphore sera octuple de ce qu'elle devrait être pour représenter l'atome de ce corps, c'est-à-dire qu'il faudra supposer que, dans le passage à l'état de gaz, les molécules analogues à celles de l'oxigène, et telles qu'elles étaient à l'état solide, se réunissent 8 à 8 pour former la molécule gazeuse.

J'observerai ici qu'il y aurait eu un moyen de concilier la chaleur spécifique du phosphore donnée par l'expérience avec la supposition que nous avions faite d'abord sur l'atome du phosphore de constitution analogue à celui de l'oxigène, savoir, que cet atome fût la moitié de celui de Berzélius; c'aurait été d'admettre que cet atome se divisât en quatre pour former l'atome solide, en sorte que ce dernier ne fût que la moitié de 0,4904; car alors, appliquant à cet atome solide la règle que nous avons établie dans le premier Mémoire pour les corps composés, en observant que son nombre constitutif serait $\frac{1}{4}$, dont la racine est $\frac{1}{2}$, la chaleur spécifique calculée aurait été $\frac{0,1875 . \frac{1}{2}}{0,4904 . \frac{1}{2}} = \frac{0,1875}{0,4904} = 0,3824$, comme ci-dessus. Mais ce serait là renoncer, comme on voit, pour le phosphore, à la loi générale de Dulong et Petit pour les corps simples.

Passons maintenant à la considération de l'atome de l'arsenic, d'après la chaleur spécifique observée de ce métal. Si, conformément à l'analogie des autres métaux, dans l'application de la loi de Dulong et Petit avec le coefficient réduit à moitié, nous supposons que l'atome de l'arsenic est la moitié de celui adopté actuellement par Berzélius, savoir, que cet atome est 2,3502, moitié

de 4,7004, en prenant pour unité celui de l'oxigène, nous aurons, pour la chaleur spécifique calculée $\frac{0,1875}{2,3502}$ = 0,0798 ou 0,080, en nous bornant à trois décimales. L'observation nous a donné 0,081, ce qui s'accorde fort bien. Ainsi, l'hypothèse que nous avons faite, et qui retient l'arsenic dans l'analogie des autres métaux, est admissible. On aurait eu le même résultat, si, en employant la loi de Dulong et Petit, telle qu'ils l'ont donnée, avec le coefficient double du nôtre, on avait attribué à l'arsenic l'atome même de Berzélius, en sorte que la loi de Dulong et Petit est réellement applicable à l'arsenic, de la même manière qu'aux autres métaux, malgré l'assertion contraire de Berzélius.

Si l'atome de l'arsenic est la moitié de celui de Berzélius, l'acide arsenieux sera formé de l'atome d'arsenic, et $\frac{3}{4}$ d'atome d'oxigène, ou 4 d'arsenic et 3 d'oxigène, et l'acide arsenique de 1 atome d'arsenic et $\frac{5}{4}$ d'atome d'oxigène, ou 4 atomes d'arsenic et 5 d'oxigène. Ainsi, l'arsenic, relativement à ses combinaisons, différerait de l'azote avec lequel on l'a comparé, en ce que, dans les combinaisons de ces deux corps avec l'oxigène, qu'on peut considérer comme analogues, un atome d'arsenic ne prend que la moitié du nombre d'atomes d'oxigène que prend un atome d'azote; ou, ce qui revient au même, c'est le double atome de l'arsenic, qui se comporte, dans les combinaisons dont il s'agit, comme l'atome simple d'azote. On a vu que pour le phosphore c'est l'atome quadruple qui se trouve dans le même cas. Ainsi, en résumé, pour avoir les combinaisons qu'on regarde comme analogues pour le phosphore, l'arsenic et l'azote, il faut prendre respectivement des atomes

quadruples, doubles et simples de chacun de ces corps, tels que nous les avons déterminés.

M. Mitscherlich a trouvé que la densité de la vapeur d'arsenic répond à un atome double de celui admis actuellement par Berzélius. Si l'atome de l'arsenic de constitution analogue à celui de l'oxigène n'est, comme nous l'admettons, que la moitié de celui de Berzélius, il y aura dans l'atome gazeux de l'arsenic réunion de 4 de ces atomes, tandis que nous avons été conduits à admettre dans l'atome gazeux de phosphore la réunion de 8 atomes. Au reste, tant pour l'arsenic que pour le phosphore, l'atome gazeux serait, d'après nos déterminations, double de l'atome multiple qui règle les combinaisons de ces corps analogues à celles de l'atome simple, ou de l'atome gazeux de l'azote.

Il nous reste à considérer l'iode sous le point de vue qui nous occupe. Nous avons trouvé pour la chaleur spécifique de ce corps à l'état solide 0,089. Pour que cette chaleur spécifique s'accorde avec la loi de Dulong et Petit, avec le coefficient que nous avons employé pour les autres corps simples, on trouve que l'atome de l'iode ne doit être supposé que le quart de celui admis par Berzélius, savoir, qu'il faut prendre pour cet atome 1,9729 au lieu de 7,8915; en effet $\frac{0,1875}{1,9729} = 0,095$, nombre assez rapproché de l'observation pour qu'on en puisse rejeter la différence sur l'erreur dont cette observation est susceptible. Ainsi, le rapport de l'atome de l'iode déterminé par la chaleur spécifique à l'atome qui règle ses combinaisons selon Berzélius, serait le même que nous avons trouvé pour le phosphore. Cet atome des combinaisons analogues serait pour l'iode, comme pour

le phosphore, quadruple de l'atome vrai. Quant à l'atome gazeux de l'iode, comme la densité de sa vapeur est reconnue conforme à l'atome de Berzélius, au lieu que pour le phosphore elle est double de celle qui répondrait à l'atome de Berzélius, il s'ensuit que l'atome gazeux de l'iode sera formé de 4 atomes vrais, ou sera l'atome même qui règle les combinaisons, au lieu que pour le phosphore l'atome gazeux est formé de 8 atomes vrais, ou de 2 atomes des combinaisons.

La densité de la vapeur de brôme est aussi conforme à l'atome admis par Berzélius, 4,8915; on peut conjecturer, par analogie avec l'iode, que l'atome vrai ou analogue à l'atome gazeux de l'oxigène n'est que le quart de celui-là, savoir, 1,2228.

Si l'on étend la même analogie au chlore, son atome vrai ne sera aussi que le quart de celui indiqué par la densité de son gaz, et qui est admis par Berzélius, savoir, cet atome sera 0,5533.

L'atome de Berzélius, ou celui qui règle les combinaisons analogues entre elles et avec celles de l'azote, serait, d'après cela, pour ces trois corps, l'iode, le brôme et le chlore, le quadruple de l'atome vrai analogue à celui qui règle lui-même, selon Berzélius, les combinaisons de l'azote. Au reste, on peut se rappeler que, selon les atomes de Berzélius, ces trois corps se combinent en général avec les autres corps simples, dans les composés qu'on peut considérer comme correspondans, en nombre atomique double de celui selon lequel se combine l'oxigène; en sorte que, si l'on prend pour unité l'atome qui règle les combinaisons de l'oxigène, celui qui règle les combinaisons de ces trois corps, et

par conséquent aussi de l'azote, sera déjà un atome double de celui de Berzélius; ainsi, pour l'azote, l'atome qui règle les combinaisons dans ce sens sera formé de 2 atomes vrais, et pour le chlore, l'iode, le brôme et le phosphore, il sera formé de 8 atomes vrais, tels que nous les admettons; pour l'arsenic, ce sera le quadruple de l'atome vrai. Cet atome multiple est, pour chacun de ces corps, celui qui doit prendre 5 atomes d'oxigène pour former les acides nitrique, chlorique, iodique, bromique, phosphorique et arsenique.

IIe. Section. *Revue de la constitution des atomes des différentes classes de composés, qui satisfait à leurs chaleurs spécifiques observées.*

La loi que j'ai adoptée dans mon premier Mémoire pour la chaleur spécifique des corps composés consiste essentiellement à dire que, pour l'exprimer, le quotient du nombre 0,1875 par l'atome du corps tel qu'il est à l'état solide (quotient qui exprimerait, selon la loi de Dulong et Petit, telle que je l'ai employée, la chaleur spécifique d'un corps simple dont l'atome serait égal à celui-là) doit être multiplié par la racine carrée de ce que j'ai appelé *le nombre constitutif* de l'atome, c'est-à-dire du nombre entier ou fractionnaire d'atomes simples qui entrent dans la formation de l'atome solide dont il s'agit.

En appliquant cette loi aux composés de différentes classes, que j'ai considérés dans le Mémoire cité, d'après leurs chaleurs spécifiques observées, j'ai trouvé que, pour les corps de même composition atomique, on était conduit à admettre, pour la vérification de cette loi, différentes divisions en 2, 4, etc. de l'atome qui serait

résulté immédiatement de l'union des atomes simples composans, mais que le système de ces divisions était en général le même dans chaque classe de composés, en sorte que le poids de l'atome composé pour chacune de ces classes avait un même rapport à l'atome immédiat résultant de la composition, et le nombre constitutif était aussi le même dans chacune. Par suite de cette circonstance, la chaleur spécifique dans chaque classe doit s'obtenir en divisant un nombre constant par l'atome composé résultant immédiatement de la réunion des atomes simples, ou autrement, le produit de la chaleur spécifique du corps composé par cet atome immédiat doit être un nombre constant pour chaque classe.

Cette conséquence se trouve en général vérifiée par les déterminations nombreuses de chaleurs spécifiques des minéraux donnés par M. Neumann dans son Mémoire cité plus haut, où il a appelé *quantité stéchiométrique* l'atome immédiat dont nous venons de parler; et il a remarqué lui-même que le produit de la chaleur spécifique par cette quantité est un nombre constant dans chaque classe de composés analogues, et diffère seulement d'une classe à l'autre. Seulement la valeur de ce nombre constant qui se lie, selon les principes que j'ai établis, à un système identique de division de cet atome immédiat, qu'on doit admettre dans la formation de l'atome solide, n'était, pour M. Neumann, qu'un résultat empirique de ses observations mêmes.

Cela posé, je vais parcourir ici les différentes classes de composés, auxquelles appartiennent plusieurs corps de chaleur spécifique connue, soit d'après les observations de M. Neumann, soit d'après les miennes, et dé-

terminer pour chaque classe le système de division de l'atome, qu'on doit y admettre pour en rendre raison.

Je commencerai par les oxides, et je m'occuperai d'abord de ceux où M. Berzélius admet 1 atome d'oxigène pour 1 de métal, mais qui, d'après la réduction du coefficient de la loi de Dulong et Petit, et par là des atomes métalliques de Berzélius à la moitié, ne doivent contenir, selon nous, que $\frac{1}{2}$ atome d'oxigène pour 1 de métal. J'ai déterminé, dans mon premier Mémoire, la chaleur spécifique de quelques uns de ces oxides, et j'ai trouvé que pour y satisfaire il fallait supposer la division en deux de l'atome composé, résultant immédiatement de l'union d'un atome métallique avec $\frac{1}{2}$ atome d'oxigène, c'est-à-dire que leur atome solide devait être considéré comme formé de $\frac{1}{2}$ atome de métal et $\frac{1}{4}$ d'atome d'oxigène. D'après cela, le nombre constitutif de l'atome de ces oxides doit être $\frac{3}{4}$ ou 0,75, dont la racine carrée est 0,866, et le produit de cette racine par 0,1875 est 0,1624. C'est là le nombre qu'il faut diviser par le poids de l'atome composé de chacun de ces oxides, pour avoir la chaleur spécifique calculée. C'est le double de ce nombre, par conséquent, ou 0,3248, qu'on doit diviser par l'atome résultant immédiatement de l'union d'un atome métallique entier avec $\frac{1}{2}$ atome d'oxigène, pour obtenir la même chaleur spécifique, ou le nombre constant qu'on doit trouver prochainement en multipliant par cet atome la chaleur spécifique observée. Cette loi se vérifie entre les limites des erreurs des observations pour les chaleurs spécifiques de l'oxide jaune de plomb, de l'oxide rouge de mercure, du protoxide d'étain, de l'oxide de cuivre, de l'oxide de zinc et de la chaux, telles que je

les ai observées. Ainsi, le calcul donne, pour la chaleur spécifique des oxides de mercure, de zinc et de cuivre, avec trois décimales, 0,048, 0,129 et 0,130 respectivement, et j'ai trouvé, par l'observation, 0,050, 0,141 et 0,146. M. Neumann a déterminé aussi par observation les chaleurs spécifiques de ces trois oxides, et a trouvé pour elles des résultats peu différens des miens, et encore plus d'accord avec les valeurs calculées; savoir: 0,049, 0,132 et 0,137. Pour l'oxide jaune de plomb, le protoxide d'étain et la chaux, la chaleur spécifique, calculée d'après le principe indiqué, est 0,047, 0,078, 0,182 respectivement; et l'expérience m'a donné 0,050 (Gadolin 0,049) pour l'oxide jaune de plomb, 0,094 pour du protoxide d'étain, peut-être un peu mêlé de deutoxide, et 0,179 pour la chaux. Neumann a examiné la chaleur spécifique de la magnésie, que je n'avais pas comprise dans mes expériences; on peut douter que ce fût de la magnésie pure. Cependant la chaleur spécifique qu'il a trouvée ne s'écarte pas beaucoup de celle calculée selon notre formule; il a trouvé 0,276, tandis que le calcul donne 0,251. La loi indiquée est donc applicable à tous les oxides de cette classe, dont la chaleur spécifique est connue.

M. Neumann trouve 0,697 pour le nombre qui représente, dans cette classe d'oxides, selon ses expériences, le produit constant de la chaleur spécifique par l'atome composé considéré en entier, ou par ce qu'il appelle la *quantité stéchiométrique*. En réduisant les atomes métalliques, et par conséquent aussi ceux de leurs oxides à moitié, comme nous le faisons ici, ce nombre se réduit aussi à sa moitié 0,3485. Nous avons vu que la théorie

donne pour ce nombre 0,3248, qui est un peu moindre; mais la différence dépend, en grande partie, de ce que Neumann a fait entrer dans le calcul de la valeur moyenne de ce nombre son résultat relatif à la magnésie, qui s'écarte un peu plus de notre loi que ses autres observations, et le résultat de Lavoisier et de La Place relatif à la chaux, qui pèche notablement par excès d'après mes expériences. Si, en écartant la magnésie, on substitue pour la chaux sa chaleur spécifique telle que je l'ai donnée, savoir, 0,179 au lieu de 0,217 que Lavoisier et La Place avaient trouvé, on obtient pour valeur moyenne du nombre dont il s'agit, par les observations même de Neumann relatives aux oxides de mercure, de zinc et de cuivre, 0,3315, beaucoup plus rapproché du nombre théorique 0,3248. La moitié de ce nombre, 0,3315, savoir 0,1657, est le nombre qui, d'après ces observations, devrait être divisé par l'atome composé, tel que nous l'avons admis dans cette classe, pour obtenir la chaleur spécifique; et, en divisant ce nombre 0,1657 par 0,866, racine carrée du nombre constitutif, on aurait 0,1914 pour le nombre constant qui, d'après les mêmes observations, remplacerait le nombre 0,1875, déduit des chaleurs spécifiques des corps simples, et qui forme le coefficient de la loi de Dulong et Petit, telle que nous l'avons employée. La différence peut provenir, soit des erreurs et du petit nombre de ces observations, soit des petites variations que ce coefficient pourrait bien présenter réellement d'une substance à l'autre.

Je passe aux oxides qui, selon Berzélius, renferment 1 $\frac{1}{2}$ atomes d'oxigène pour 1 de métal, mais qui, selon l'analogie générale que nous suivons ici, ne doivent con-

tenir que $\frac{3}{4}$ d'atome d'oxigène pour 1 de métal. J'ai examiné dans mon premier Mémoire, parmi les oxides que je croyais devoir être rapportés à cette classe, l'oxide rouge de fer, l'alumine anhydre, le minium et l'acide arsenieux. Neumann ne s'est pas occupé de l'acide arsenieux; mais il a déterminé la chaleur spécifique de l'*eisenglanz* ou fer oligiste, qui est essentiellement formé d'oxide rouge de fer, et celle du corindon et du saphir, dont la substance est, comme on sait, l'alumine anhydre, et y a ajouté celle de l'oxide de chrôme, qui est considéré par Berzélius comme analogue par sa composition aux oxides dont il s'agit. Mais, parmi ces différens composés, il n'y a guère que l'alumine dont on puisse considérer la chaleur spécifique comme déterminée avec assez de certitude pour fixer le système de division de l'atome qu'on doit y admettre pour satisfaire à notre loi. J'avais trouvé, pour la chaleur spécifique de l'alumine préparée chimiquement, et déshydratée par la chaleur rouge, 0,200, et j'avais remarqué qu'on y satisfaisait à très peu près en admettant, dans la formation de son atome solide, la division en deux de l'atome qui aurait été obtenu immédiatement de l'union d'un atome d'alumine (déjà réduit à la moitié de celui de Berzélius) avec $\frac{3}{4}$ d'atome d'oxigène, c'est-à-dire en supposant cet atome solide formé de $\frac{1}{2}$ atome d'aluminium et $\frac{3}{8}$ d'atome d'oxigène; supposition qui donne 0,2185 pour la chaleur spécifique calculée. Neumann a trouvé, par une moyenne entre ses observations, 0,1942 pour la chaleur spécifique du corindon, et 0,1972 pour celle du saphir, moyenne des deux 0,1957; cela s'écarte un peu plus que mon résultat de la valeur théorique 0,2185, non pas

cependant au point qu'on puisse en conclure une autre constitution de l'atome que celle que je viens d'indiquer.

En comparant avec la théorie, dans mon premier Mémoire, la chaleur spécifique 0,213 que j'avais trouvée à l'oxide rouge de fer, et celle 0,141 que m'avait donnée l'acide arsenieux, j'avais cru devoir y admettre une division en deux de plus que dans l'alumine, auquel cas les chaleurs spécifiques calculées de ces deux composés auraient été respectivement 0,203 et 0,160. Mais j'ai tout lieu de douter de la pureté de l'oxide de fer sur lequel j'avais expérimenté; et la chaleur spécifique observée dans l'acide arsenieux est encore trop éloignée de celle calculée dans cette hypothèse, pour qu'on ne doive pas considérer cette observation comme affectée de quelque erreur considérable, ce qui nous laisse dans le doute sur sa véritable valeur. Neumann, d'un autre côté, indique, d'après ses observations, 0,1692 pour la chaleur spécifique du fer oligiste, ce qui s'écarte beaucoup de mon résultat relatif à l'oxide rouge, et ne peut, d'ailleurs, s'accorder avec aucune hypothèse simple de division de l'atome. Il faut donc suspendre l'application de nos lois à cet oxide et à l'acide arsenieux jusqu'à ce que des observations ultérieures aient ôté tous les doutes sur leur véritable chaleur spécifique.

Quant au minium, dont je m'étais aussi occupé dans mon premier Mémoire, je n'y reviendrai pas ici; car, d'un côté, les observations de la chaleur spécifique n'ont été faites que sur du minium ordinaire, toujours mêlé d'une quantité indéterminée d'oxide jaune, et de l'autre, M. Dumas a jeté des doutes, soit sur la composition du

minium pur, telle que je l'avais admise d'après Berzélius, soit sur le moyen dont je m'étais servi pour déterminer la quantité d'oxide jaune dans celui sur lequel j'ai opéré. Je ne crois donc pas qu'on puisse s'appuyer en ce moment sur la chaleur spécifique de cet oxide pour établir aucune loi relativement au point dont il s'agit ici.

Je ne m'occuperai pas non plus de l'observation de M. Neumann sur la chaleur spécifique de l'oxide de chrôme, parce que la chaleur spécifique du chrôme à l'état métallique n'ayant pas encore été examinée, on peut conserver des doutes sur le véritable poids de l'atome de ce métal, et par conséquent sur la composition atomique de ses oxides.

Mais je dirai ici un mot sur la manière très simple dont on peut rendre raison, d'après mes principes, de la chaleur spécifique d'un oxide intermédiaire entre les deux classes précédentes, observée par M. Neumann. Il s'agit du *magneteisen*, ou fer magnétique, minéral dont la substance est, comme on sait, l'oxide intermédiaire ou oxido-oxidule de fer, représenté, selon Berzélius, par la formule $\dot{Fe} + \underline{\dddot{Fe}}$ ou $Fe\,O + 2\,Fe\,O\,\frac{3}{2}$, qui doit se réduire, selon nos évaluations, à $FeO\,\frac{1}{2} + 2\,Fe\,O\,\frac{3}{4}$, ou, plus simplement, à $3\,Fe + 2\,O$. Si l'on admet la division de l'atome exprimé immédiatement par cette formule, en 8, en sorte que l'atome solide soit $\frac{3}{8}\,Fe + \frac{1}{4}\,O$, le poids de cet atome sera $\frac{3}{8}\,1{,}696 + \frac{1}{4} = 0{,}886$. Son nombre constitutif sera $\frac{3}{8} + \frac{1}{4} = \frac{5}{8} = 0{,}625$, dont la racine est 0,7905, et le produit de celle-ci par 0,1875 est 0,1482. La chaleur spécifique calculée

est, d'après cela, $\frac{0,1482}{0,886} = 0,1672$. Neumann a trouvé pour la chaleur spécifique du fer magnétique 0,1641. C'est probablement le même oxide que Gadolin avait examiné, et auquel il avait trouvé la chaleur spécifique 0,1666.

Passant maintenant aux oxides qui, selon Berzélius, contiennent 2 atomes, et, selon nous, un seul atome d'oxigène pour un atome de métal, je rappellerai que j'avais examiné dans mon premier Mémoire deux oxides de cette classe, l'oxide d'étain et le peroxide de manganèse; et que, d'après les chaleurs spécifiques observées, j'avais admis dans leur atome solide la division de l'atome métallique en quatre. Mais, quant à l'oxide de manganèse, j'ai lieu de douter que l'oxide natif dont je me suis servi pour mes observations fût réellement du peroxide de manganèse pur $Mn + 2\,O$ de Berzélius; et, quant à l'oxide d'étain, la différence considérable entre mon résultat et celui des observations de Neumann sur le *zinnstein* ou *zinnerz*, minéral formé de cet oxide, peut faire soupçonner qu'il se soit glissé quelque erreur dans ma détermination. J'avais trouvé, en effet, 0,111 pour la chaleur spécifique de cet oxide, ce qui m'avait conduit à l'hypothèse indiquée, d'après laquelle sa chaleur spécifique calculée aurait été 0,1134, tandis que Neumann a trouvé pour différentes variétés de *zinnerz*, et par différentes méthodes, les nombres 0,0895, 0,0931 et 0,0965. Neumann a aussi déterminé la chaleur spécifique du *ruthile*, ou acide titanique natif, qui, selon Berzélius, appartiendrait aussi à cette classe; mais on ne peut considérer l'atome du titane, et la composition atomique de ses oxides comme entièrement fixée,

tant qu'on ne connaît pas encore la chaleur spécifique du titane à l'état métallique. Il faudra donc attendre des observations plus précises et plus nombreuses sur les chaleurs spécifiques des oxides de cette classe avant de chercher à déterminer d'une manière générale le système de division qu'elle nous présente dans les atomes à l'état solide.

Mais je ne dois pas omettre de parler ici d'un oxide que j'ai rapporté à cette classe dans mon premier Mémoire, et dont la chaleur spécifique paraît assez exactement déterminée, savoir, de la silice. En y admettant un seul atome d'oxigène pour un de silicium, ce qui est une des hypothèses les plus naturelles, d'après les expériences de M. Dumas sur le gaz de chlorure de silicium, j'ai trouvé qu'on satisferait assez bien à sa chaleur spécifique observée, en supposant la division en deux de l'atome résultant immédiatement de cette composition. En effet, dans ces suppositions l'atome solide de la silice se trouve 0,9625, et le nombre constitutif en est $\frac{1+1}{2} = 1$, dont la racine est 1 aussi; on doit donc avoir simplement pour la chaleur spécifique calculée $\frac{0,1875}{0,9625} = 0,1948$. J'avais trouvé, par mes expériences, 0,179, qui ne s'en écarte pas beaucoup; mais les résultats de Neumann donnent encore plus d'accord; car il a trouvé, par une série d'expériences, 0,1894, et par une autre, 0,1883 pour le quartz ou le cristal de roche, ce qui se rapproche aussi de 0,195 que Crawford avait trouvé pour l'agathe.

Après les oxides, nous allons considérer les sulfures; nous y admettons, en général, la même composition

atomique que Berzélius, puisque nous avons réduit à moitié tant l'atome du soufre que ceux des métaux. Pour ceux formés d'un atome de métal et d'un atome de soufre, j'avais trouvé dans mon premier Mémoire qu'on satisferait aux observations de la chaleur spécifique en supposant la division en deux de l'atome ainsi composé, et les observations de Neumann confirment ce résultat. Ainsi, pour le cinabre la chaleur spécifique calculée dans cette hypothèse est 0,0511; j'avais trouvé 0,048 par l'observation; les observations de Neumann donnent 0,0520, beaucoup plus rapproché du calcul. Pour la galène, le calcul donne 0,0501; j'avais trouvé par observation 0,046; le résultat de Neumann 0,053 se rapproche aussi davantage du nombre calculé; car il n'accorde point de confiance, lui-même, à une autre observation qui lui avait donné 0,044. Neumann a ajouté les observations des chaleurs spécifiques de la blende et du réalgar, dont je ne m'étais pas occupé. Pour la blende, je trouve que le calcul donne, toujours dans le même système de division de l'atome, 0,1241; l'observation a donné à Neumann 0,1145. Pour le réalgar, le calcul donne 0,1117; Neumann a trouvé, par cette observation, en moyenne 0,1111.

Ainsi, nous avons les quatre sulfures de cette classe, pour lesquels la chaleur spécifique a été observée, conformes à la loi que j'ai indiquée. M. Neumann a remarqué lui-même que ces quatre sulfures donnent 0,757 pour le nombre constant qui exprime le produit de leur chaleur spécifique observée, par le poids de leurs atomes tels qu'ils résultent immédiatement de l'union d'un atome de chaque composant, selon les évaluations de

Berzélius. Il aurait trouvé 0,7484, s'il avait employé les résultats moyens de toutes ses observations, comme nous l'avons fait. D'après nos évaluations des atomes, qui ne sont que la moitié de ceux de Berzélius, et la division en deux que nous y avons encore admise, il faut prendre le quart seulement de ce nombre, savoir, 0,1871 pour le produit du poids de l'atome composé, tel qu'il est à l'état solide, par la chaleur spécifique. Ce nombre est fort peu différent de 0,1875, qui est le coefficient de la loi de Dulong et Petit, telle que nous l'employons; et cela doit être, puisque le nombre constitutif, par la racine carrée duquel on doit en général multiplier ce coefficient pour les corps composés selon notre loi, est ici $\frac{1+1}{2} = 1$.

Pour les autres classes de sulfures, on n'a d'observations de chaleurs spécifiques que pour un ou deux composés de chaque classe, en sorte qu'on ne peut en conclure d'une manière générale la constitution de leur atome. Je rappellerai seulement que j'avais trouvé que pour l'orpiment qui contient $1\frac{1}{2}$ atome de soufre sur 1 de métal, et pour le sulfure de fer ordinaire, qui en contient 2 de soufre sur 1 de métal, le calcul s'accordait avec leurs chaleurs spécifiques, d'après mes observations, en admettant que leur atome composé fût aussi la moitié de celui résultant immédiatement de cette composition : et cela paraît confirmé par les résultats de Neumann, peu différens des miens sur la chaleur spécifique de ces deux substances.

Nous devrions maintenant nous occuper des chlorures; mais M. Neumann n'a déterminé la chaleur spécifique

d'aucun de ses composés, et ceux que j'ai examinés sous ce point de vue dans mon premier Mémoire ne sont pas assez nombreux pour établir d'une manière générale les systèmes de division de l'atome qu'on doit admettre dans leurs différens degrés. J'ai cependant indiqué dans le Mémoire cité les systèmes que je trouvais propres à satisfaire avec plus ou moins d'approximation aux observations, en attribuant, comme je le faisais alors, au chlore l'atome de Berzélius, qui répond à la densité de son gaz; mais les expériences que j'ai rapportées dans la Iere section du présent Mémoire, sur la chaleur spécifique de l'iode, m'ayant conduit à admettre, pour l'atome de ce corps, le quart seulement de celui qui répond à la densité de sa vapeur ou gaz, et l'analogie portant à croire qu'on en doit faire autant pour le chlore, les conséquences auxquelles j'avais été conduit ne sont plus applicables à cette nouvelle hypothèse, et il faut reprendre les calculs relativement à celle-ci; or, essayant cette application aux mêmes chlorures dont je m'étais occupé dans le premier Mémoire, je trouve qu'on est conduit à des systèmes de division encore plus simples, et qui satisfont de plus près aux chaleurs spécifiques observées. Ainsi, parmi les chlorures dans lesquels Berzélius admet 2 atomes de chlore sur 1 de métal, et qui, selon l'hypothèse dont il s'agit, jointe à la réduction ordinaire de l'atome du métal de Berzélius à la moitié, doivent renfermer 4 atomes de chlore sur 1 de métal, les chaleurs spécifiques observées pour le chlorure de sodium et pour le deutochlorure de mercure indiquent deux systèmes de division différens, mais très simples, savoir, en 4 dans le premier et en 2 dans le se-

cond, c'est-à-dire que l'atome de chlorure de sodium serait formé de $\frac{1}{4}$ d'atome de sodium et 1 atome de chlore, tels que nous les admettons ici, et l'atome de deutochlorure de mercure, de $\frac{1}{2}$ atome de mercure et 2 atomes de chlore. En effet, on trouve alors que la chaleur spécifique calculée du chlorure de sodium est $\frac{0,1875.\sqrt{1,25}}{0,9169}$ $= 0,2286$, fort rapprochée de 0,221 que m'a donné l'observation, et encore plus de 0,226 qu'avait trouvé Gadolin, et que calculée celle du deutochlorure de mercure est $\frac{0,1875.\sqrt{2,5}}{4,2711} = 0,0694$, presque identique avec celle que m'a donnée l'observation, 0,069. Il n'y aurait donc pas ici identité de division de l'atome entre deux composés analogues; mais le sodium est un métal si différent des métaux ordinaires, qu'il ne peut pas paraître surprenant qu'il suive à cet égard une analogie différente de celle du mercure, et qui est probablement celle que présenteraient aussi les autres métaux au même degré de chloruration. Le chlorure de chaux même paraît suivre cette dernière analogie, d'après la chaleur spécifique que je lui ai trouvée par observation.

Par des raisons que j'ai exposées ailleurs, et auxquelles je me suis déjà rapporté dans mon premier Mémoire, j'ai pensé que l'atome du potassium de Berzélius, au lieu d'être réduit seulement à la moitié, comme ceux du sodium et des autres métaux, devait être réduit au quart; d'après cela, et selon notre nouvelle détermination de l'atome du chlore, le chlorure de potassium ne doit contenir que 2 atomes de chlore pour 1 de métal; il devient

ainsi analogue au protochlorure de mercure, lequel ne contient que la moitié du chlore que contient le deutochlorure. Or, je trouve que, dans ces hypothèses, le chlorure de potassium satisfait à peu près à la chaleur spécifique que je lui ai trouvée par observation, savoir, 0,184, en y admettant la division en 2, savoir, en supposant son atome solide formé de $\frac{1}{2}$ atome de potassium et 1 atome de chlore, auquel cas sa chaleur spécifique calculée est $\frac{0,1875.\sqrt{1,5}}{1,1657} = 0,197$; et le protochlorure de mercure s'accorde à très peu près avec sa chaleur spécifique observée, qui est 0,041, en n'y supposant point de division, ce qui donne pour la chaleur spécifique calculée $\frac{0,1875.\sqrt{3}}{7,4357} = 0,0436$. Il y aurait donc, à cet égard, la même relation entre ces deux chlorures, qu'entre les deux chlorures du degré supérieur, de sodium et de mercure, savoir, une division en 2 dans l'atome des chlorures, des métaux alcaligènes, laquelle n'a point lieu dans les chlorures correspondans des métaux ordinaires. Mais ce n'est que par des observations sur un plus grand nombre de composés de ces classes qu'on pourra confirmer et généraliser cette distinction.

J'ai déterminé, dans mon premier Mémoire, la chaleur spécifique de quelques hydrates d'oxides, mais tous de différens degrés d'oxidation et d'hydratation, en sorte qu'on ne peut en déduire aucune loi générale dans la division des atomes pour les classes qui seraient formées de plusieurs composés de ce genre, de même composition atomique, et je n'ai rien à ajouter à ce que j'en ai

dit dans le Mémoire cité, M. Neumann n'ayant, d'ailleurs, compris aucun de ces hydrates dans ses observations.

Je passerai donc aux sels, et je m'occuperai d'abord des sulfates dont la composition est représentée par Berzélius par la formule $\dot{R}\dddot{S}$ ou $RO + SO^3$, et se réduit, selon nos suppositions, sur les atomes des métaux et du soufre, à $RO^{\frac{1}{2}} + SO^{\frac{3}{2}}$. J'avais déterminé la chaleur spécifique de cinq de ces sulfates, réduits à l'état anhydre, savoir, de ceux de fer, de cuivre, de zinc, de chaux et de soude. Neumann a soumis à ses observations quatre minéraux qui se rapportent à cette classe de sels, savoir, les sulfates de baryte (spath pesant), de strontiane (célestine), de chaux (anhydrite) et de plomb. Le sulfate de chaux est le seul qui soit commun aux séries des observations de Neumann et des miennes, en sorte qu'on a en tout huit sels différens de cette classe, dont la chaleur spécifique a été observée. J'avais trouvé qu'on satisfaisait à peu près à celle de trois des sels que j'avais examinés, savoir, des sulfates de fer, de cuivre et de chaux, en admettant la division de l'atome métallique en 4; et je trouve qu'on satisfait à très peu près aussi aux chaleurs spécifiques des trois nouveaux sels examinés par Neumann, en y admettant la même division. C'est ce que l'on voit par le petit tableau suivant, où l'on a mis les chaleurs spécifiques de ces six sulfates calculées dans cette hypothèse à côté de celles observées. On a marqué pour le sulfate de chaux la moyenne entre mon observation 0,190 et celle de Neumann 0,1854 :

	Chaleur spéc. obs.	Chal. spéc. calc.
Sulfate de chaux.....	0,188	0,175
de fer.....	0,145	0,160
de cuivre.....	0,180	0,167
de baryte.....	0,108	0,103
de strontiane..	0,136	0,131
de plomb.....	0,085	0,079

Pour les sulfates de soude et de zinc, j'avais trouvé qu'on ne satisfaisait à peu près aux observations qu'en supposant une division en 2 de plus, c'est-à-dire une division totale en 8 de l'atome immédiatement représenté par la formule ci-dessus de la composition. Cette circonstance d'une division de plus dans l'atome de sel de soude que dans ceux des autres sulfates de composition analogue, peut être considérée, si elle est réelle, comme se liant à celle que nous a présentée le chlorure de sodium relativement aux chlorures correspondans des métaux. Quant au sulfate de zinc, j'ai de fortes raisons de penser qu'il s'est glissé quelque erreur considérable dans mon expérience sur sa chaleur spécifique, et que ce sel doit rentrer dans l'analogie des autres ci-dessus.

Neumann trouve le nombre moyen 1,546 pour le produit constant de la chaleur spécifique par la quantité stéchiométrique dans les sulfates, d'après ses observations, en ne faisant entrer dans le calcul que le spath pesant, l'anhydrite et la célestine. En réduisant, comme nous le faisons ici, les atomes des métaux à la moitié de ceux de Berzélius, on ne devra prendre aussi que la moitié de ce nombre, savoir, 0,773, en le rapportant à l'atome de chaque sel, tel qu'il serait donné par un atome entier

de métal ; si on veut le rapporter à l'atome solide composé, tel que nous l'avons admis, il faudra prendre encore le quart de 0,773, savoir, 0,1932 : or, ce nombre diffère peu de 0,1875, coefficient de la loi pour les corps simples, comme cela doit être selon notre loi, puisqu'ici le nombre constitutif, qui serait $1 + \frac{1}{2} + 1 + \frac{3}{2} = 4$, s'il n'y avait point de division de l'atome métallique, se réduit à 1 par la division en 4. On aurait à peu près le même accord, en faisant usage de toutes les observations sur les six sulfates indiquées ci-dessus.

Je n'ai point parlé, parmi ces sulfates, de celui de potasse, dont j'ai observé aussi la chaleur spécifique, parce que, d'après ce que j'ai dit à propos du chlorure de potassium, je dois le regarder comme d'une autre classe, on peut voir ce que j'en ai dit dans mon premier Mémoire.

Les observations de M. Neumann et les miennes comprennent aussi un nombre assez considérable de carbonates, dont la composition, selon Berzélius, est $\dot{R}\ddot{C}$ ou $RO + CO^2$, et selon nous $RO^{1/2} + \frac{1}{2} CO^2$. J'avais trouvé pour le carbonate de chaux la chaleur spécifique 0,203, à laquelle j'avais remarqué qu'on satisfaisait à peu près, selon ma loi, en admettant la division en 4 de l'atome donné immédiatement par la formule de composition. En effet, le nombre d'atomes des deux composans réunis indiqué par cette formule étant $1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1 = 3$, on a, en divisant par 4, le nombre constitutif $\frac{3}{4}$ ou 0,75, dont la racine est 0,866, et le produit de celle-ci par 0,1875 est 0,1624. L'atome du carbonate de chaux, selon nos suppositions, à l'état solide étant 0,7892, on a $\frac{0,1624}{0,7892} = 0,2058$ pour la chaleur spécifique calculée.

Neumann a trouvé pour la chaleur spécifique du carbonate de chaux des résultats peu différens du mien, savoir, 0,203 par une moyenne pour le spath calcaire, et 0,1992 pour l'arragonite, moyenne entre les deux 0,2011. Il a déterminé en outre la chaleur spécifique de plusieurs autres carbonates simples de cette classe, savoir, de ceux de fer (fer spathique), de zinc (calamine), de baryte (witherite), de strontiane et de plomb, et celle de deux carbonates composés, celui de chaux et de magnésie (bitterkalkspath), et celui de magnésie et de fer (bitterspath); et je trouve que tous ces carbonates donnent, par le même système de division en 4, une chaleur spécifique calculée peu différente de celle observée, en calculant pour les deux carbonates composés comme pour de simples mélanges des deux carbonates composans dans la proportion en poids indiquée par leur analyse, ainsi qu'il paraît qu'on doit le faire ici, parce que les bases des deux sels composans sont isomorphes, et peuvent se remplacer mutuellement dans des proportions quelconques; cette conformité est démontrée par le tableau suivant:

	Chaleur spéc. obs.	Chal. spéc. calc.
Carbonate de chaux.....	0,2011	0,2058
de fer.....	0,1819	0,1818
de zinc.....	0,1712	0,1668
de baryte.....	0,1078	0,1055
de strontiane.....	0,1445	0,1408
de plomb.....	0,0814	0,0778
de chaux et magnés.	0,2161	0,2230
de magnésie et fer..	0,2270	0,2264

Si l'on cherche le produit moyen de l'atome composé

de ces différens sels, tel que nous le supposons, par leur chaleur spécifique observée, on trouve 0,1638, peu différent du nombre théorique correspondant, qui est, comme nous avons vu, 0,1624, et en divisant 0,1638 par 0,866, on obtient 0,1892 pour le coefficient de la loi relative aux corps simples que ces observations supposent, au lieu de 0,1875, déduit des observations de Dulong et Petit sur les métaux. Si on voulait rapporter le produit dont il s'agit à l'atome composé résultant immédiatement de la formule de composition, il faudrait prendre le quadruple 0,6554; et ce nombre serait encore double, savoir, 1,3108 en employant les atomes de Berzélius; Neumann trouve 1,300, en ne faisant usage que de quelques unes de ses observations.

Parmi les carbonates de cette classe, j'ai aussi déterminé dans mon premier Mémoire la chaleur spécifique de celui de soude, que j'ai trouvée 0,281, et j'ai fait remarquer que, pour obtenir par le calcul un résultat peu différent, il faut admettre pour ce sel la division de l'atome en 8; on trouve alors pour la chaleur spécifique calculée 0,275. C'est encore une division en 2 de plus que pour les composés correspondans des autres métaux, comme nous l'avons déjà trouvé pour le chlorure de sodium, et pour le sulfate de soude.

Quant au carbonate de potasse qui, d'après ce que j'ai dit ci-dessus sur l'atome de potassium, n'aurait pas une composition atomique analogue aux précédens, je renvoie à ce que j'en ai dit dans mon premier Mémoire.

Neumann a déterminé par observation la chaleur spécifique de plusieurs silicates naturels; je me bornerai à considérer ici, relativement à notre théorie, deux de ces

silicates, dont la composition paraît le mieux déterminée et plus constante, savoir, le feldspath ordinaire et l'albite. Le feldspath ordinaire ou silicate alumino-potassique, d'après sa formule connue réduite à nos suppositions sur les atomes du potassium, de l'aluminium et du silicium, est formé d'un atome de potassium et $\frac{1}{4}$ d'atome d'oxigène formant la potasse, 1 atome d'aluminium et $\frac{3}{4}$ d'atome d'oxigène formant l'alumine, et de 3 atomes de silicium et 3 d'oxigène formant la silice; en tout, 1 atome de potassium, 1 d'aluminium, 3 de silicium et 4 d'oxigène. Si l'atome ainsi composé ne subissait aucune division, son nombre constitutif serait 9, et le poids de l'atome 8,8537. Mais je trouve que, pour satisfaire de près à la chaleur spécifique observée par Neumann, il faut admettre la division de cet atome en 8, de manière que le nombre constitutif devient $\frac{9}{8}$, dont la racine carrée est 1,0608, et son produit par 0,1875 est 0,1989; et l'atome se réduit à $\frac{8,8537}{8} = 1,1067$. La chaleur spécifique calculée est alors $\frac{0,1989}{1,1067} = 0,1797$. Neumann a trouvé 0,1911 pour la chaleur spécifique du feldspath ordinaire et 0,1861 pour celle de l'adulaire qui en est une variété. L'atome du feldspath serait ainsi formé de $\frac{1}{8}$ d'atome de potassium, $\frac{1}{8}$ d'atome d'aluminium, $\frac{3}{8}$ d'atome de silicium et $\frac{1}{2}$ atome d'oxigène.

La composition de l'albite, qu'on pourrait appeler *feldspath sodique*, est, selon les atomes de Berzélius, analogue à celle du feldspath ordinaire, la soude seulement y remplaçant la potasse; mais, selon nos suppositions, l'atome du sodium étant la moitié de celui de Berzélius, tandis que celui de potassium n'en est que le quart, il doit y avoir dans l'albite pour 1 atome de so-

dium, un nombre d'atomes de tous les autres composans double de celui que nous avons admis dans le feldspath pour 1 atome de potassium; savoir, 1 atome de sodium y sera uni à 2 atomes d'aluminium, 6 de silicium et 8 d'oxigène, ce qui fait en tout 17 atomes; et le poids de l'atome ainsi composé se trouve 16,7123. Mais, pour satisfaire à peu près à la chaleur spécifique observée par Neumann, il faut ici admettre la division de cet atome en 16; ainsi son nombre constitutif devient $\frac{17}{16}$, dont la racine est 1,0308, et son produit par 0,1875 est 0,1937; et le poids de l'atome se réduit à $\frac{16,7123}{16} = 1,0446$. La chaleur spécifique calculée se trouve par là $\frac{0,1937}{1,0446} = 0,1851$, peu différente de 0,1961 que Neumann a déjà observée dans l'albite. L'atome de l'albite serait, d'après cela, formé de $\frac{1}{16}$ d'atome de sodium, $\frac{1}{8}$ d'atome d'aluminium, $\frac{3}{8}$ d'atome de silicium et $\frac{1}{2}$ atome d'oxigène; savoir, les fractions d'atome d'aluminium, de silicium et d'oxigène y seraient les mêmes que dans l'atome de feldspath ordinaire; mais le sodium n'y entrerait que pour $\frac{1}{16}$ d'atome, au lieu que le potassium entre dans celui du feldspath pour $\frac{1}{8}$ d'atome.

Le seul sel hydraté dont la chaleur spécifique ait été observée est le gypse ou hydrate de sulfate de chaux. J'ai trouvé dans mon premier Mémoire que l'atome de sulfate de chaux anhydre, tel que je l'ai admis plus haut, devait se diviser encore en 2 en s'hydratant, ce qui donne la chaleur spécifique calculée 0,259, un peu inférieure à celle que j'avais observée, 0,302. Neumann a aussi déterminé la chaleur spécifique de ce sel, et l'a trouvée 0,2727, ce qui se rapproche encore davantage du résultat calculé.

M. Neumann a aussi déterminé la chaleur spécifique de quelques sulfures composés, dont on pourrait chercher de même la constitution de l'atome requise pour y satisfaire ; mais, comme ces observations ne regardent que des composés isolés de classes différentes, je ne crois pas devoir m'en occuper ici.

Je finirai par une remarque générale sur les résultats que le calcul nous a donnés pour la chaleur spécifique des différens corps que nous avons examinés, relativement à ceux de l'observation. On a remarqué que la plupart des résultats calculés se sont trouvés un peu au dessus de l'observation, d'où il suit que le coefficient de la loi pour les corps simples, pour lequel nous avons employé le nombre 0,1875, d'après les observations de MM. Dulong et Petit, serait un peu plus grand si on le calculait réciproquement par la chaleur spécifique des différens corps composés, d'après la loi que nous leur avons appliquée, et dont ce coefficient même forme un des élémens. En effet, pour ne point parler des observations relatives à des composés isolés, si on ne considère que les classes entières de composés, pour lesquels nous avons été conduits à admettre une constitution commune d'atomes, nous avons vu que les oxides qui, selon nous, contiennent $\frac{1}{2}$ atome d'oxigène pour 1 de métal, nous ont donné pour la valeur moyenne de ce coefficient 0,1914 ; les sulfures à 1 atome de soufre pour 1 de métal, 0,1871 ; les sulfates, 0,1932, et les carbonates, 0,1892. La moyenne de ces quatre résultats est 0,1902, nombre qui est à 0,1875, à peu près dans le rapport que 71 à 70. J'ajouterai que M. Neumann a trouvé, même pour une substance simple non métalli-

que, le soufre, une chaleur spécifique qui donnerait aussi un coefficient plus grand que 0,1875; car il a trouvé pour cette chaleur spécifique 0,209, résultat peu différent de 0,2085 celui de Lavoisier et La Place, au lieu de 0,188 que Dulong et Petit ont indiqué d'après leurs observations. Ce résultat pour le soufre est probablement excessif; mais ne peut-on pas conclure de l'ensemble de toutes ces observations que le coefficient de la loi des chaleurs spécifiques pour les corps composés, et en général pour les substances non métalliques, est réellement un peu plus grand que celui indiqué par les observations de Dulong et Petit pour les corps métalliques ?

Recherches sur la Composition de l'Atmosphère. Premier Mémoire. *Sur la possibilité de constater l'Existence des Miasmes. — Sur la présence d'un principe hydrogéné dans l'air.*

Lu à l'Académie des Sciences le 4 août 1834,

Par M. Boussingault,
Doyen de la Faculté des Sciences de Lyon.

Parmi les nombreuses questions qui se rattachent à l'histoire chimique de l'atmosphère, il en est peu qui soient plus dignes d'intérêt que celle qui a pour objet la recherche de la cause qui produit l'insalubrité de l'air. Le principe délétère qui occasione le plus souvent cette

insalubrité est tellement fugace, il se trouve répandu en quantité si faible dans l'air que nous respirons, qu'il échappe à tous nos moyens eudiométriques ; et telle est cependant son énergie, que nous sommes toujours avertis de sa présence par les ravages qu'il fait autour de nous. Il faut avoir vécu au milieu de ces populations languissantes, chez lesquelles la vieillesse est, pour ainsi dire, inconnue ; il faut, peut-être, avoir ressenti soi-même les funestes effets du mauvais air, pour se former une idée de la subtilité de ce principe.

Les causes d'insalubrité considérées d'une manière générale sont tellement nombreuses, tellement variées dans leurs effets, qu'il serait impossible de les signaler toutes. Tout le monde sait, par exemple, qu'une humidité ou une sècheresse extrême, qu'un froid rigoureux ou une chaleur excessive, et que surtout des changemens subits de température peuvent exercer l'influence la plus fâcheuse sur l'état sanitaire d'un pays. Ainsi, dans le Choco, où il pleut constamment, et où, par conséquent, l'air est presque toujours saturé de vapeur aqueuse, il est difficile de rencontrer un individu qui ne soit pas atteint d'une affection scorbutique. Sur les plaines élevées des Andes, les populations sont quelquefois affligées d'ophthalmies assez graves ; et dans ces cas, heureusement assez rares, l'atmosphère présente un état de sécheresse dont nous n'avons aucune idée en Europe ; dans de semblables circonstances, on a vu l'hygromètre de Saussure indiquer 26°.

A Guaillabamba, à Salinas de Mira, lieux situés dans la province de Quito, les fièvres intermittentes, qui y règnent si fréquemment, sont attribuées uniquement à

a grande différence qui existe entre la température du jour et celle de la nuit. En effet, le pays est élevé, sec, aride même ; le jour, le soleil échauffe fortement un sol sablonneux, partout privé de verdure ; et la nuit, sous un ciel favorable au rayonnement, l'air peut acquérir une température très basse. Dans le jour, lorsque la chaleur est devenue incommode, il suffit qu'un nuage vienne projeter momentanément son ombre sur la terre pour que le froid devienne assez vif.

Indépendamment de ces causes climatériques, qu'il est, au reste, extrêmement difficile d'apprécier relativement à l'influence qu'elles peuvent avoir sur l'insalubrité de certaines contrées, il en est une autre plus générale, plus énergique, et qui se développe toujours dans les mêmes circonstances. C'est de cette cause que nous nous occuperons spécialement dans ce Mémoire ; elle se développe constamment là où la matière végétale morte est exposée à l'action de la chaleur et de l'humidité. Elle est propre à tous les pays chauds et marécageux ou à ceux qui sont entourés de forêts étendues. Son action se manifeste surtout d'une manière terrible là où il se fait un mélange d'eaux douces et d'eaux salées, à l'embouchure de grands fleuves, ou sur le littoral des golfes qui reçoivent de nombreux torrens. Cette cause agit souvent avec une telle énergie, qu'il suffit d'un séjour de très courte durée dans un lieu insalubre pour en ressentir toute l'influence maligne. Entre les tropiques, où de semblables localités sont très communes, on a remarqué que c'est toujours après l'époque des pluies, lorsque le sol commence à se dessécher, que l'insalubrité se manifeste. Dans les vastes steppes de San-Martin, à

l'est de Santa-Fé de Bogotà, les fièvres se déclarent chaque année, régulièrement après la saison pluvieuse. Il suffit alors qu'un habitant accoutumé à respirer l'air pur des montagnes descende dans la plaine, pour tomber malade presque à l'instant même.

Une époque où la cause insalubre sévit avec une rigueur extrême, est celle d'un grand défrichement. Sous la zône torride, un défrichement est un combat à mort entre l'homme et la végétation ; les arbres qui tombent sous la hache du planteur exhalent, en se décomposant, les miasmes les plus délétères. La première colonie qui prétend conquérir la forêt, languit et s'éteint. Dans l'Amérique du Nord, l'hiver vient chaque année établir une trève entre les combattans, la putréfaction est suspendue, et l'homme répare ses forces épuisées par la maladie. Entre les tropiques, la lutte est continuelle, et souvent c'est l'homme qui succombe. Je puis citer un fait remarquable à ce sujet. Le beau village d'Amaga, dans la province d'Antioquia, fut établi, il n'y a pas fort long-temps, au milieu d'un terrain très boisé. Le curé qui l'a fondé m'a assuré que pendant les six années qui suivirent le défrichement, la population ne faisait aucun progrès; les nouveaux habitans étaient presque tous atteints de fièvres intermittentes. Le mal dura tout le temps que les racines et les souches des arbres abattus et brûlés en partie mirent à se réduire en terreau; depuis, le canton est devenu de plus en plus salubre, et aujourd'hui c'est un des villages les plus importans de la province.

Panama, qui était couvert de forêts à l'époque où les Espagnols s'y établirent, n'était pas alors signalé comme

un climat mortifère, du moins les *conquistadores* ne s'appesantissent pas sur son insalubrité. Nous les voyons, au contraire, revenir à l'isthme, se reposer des périlleuses expéditions qui eurent lieu pendant la conquête du Pérou. L'insalubrité commence avec le défrichement, et, pendant plus d'un siècle, Panama présenta une mortalité effrayante; bientôt les maladies diminuèrent rapidement, et à l'époque actuelle, si l'on en excepte les marécages de Chagres, l'isthme, sur le littoral de l'océan Pacifique, n'est pas plus insalubre qu'un point quelconque de la côte du Choco.

C'est surtout dans les localités où les eaux de la mer peuvent se mêler aux eaux douces et stagnantes que les effets délétères sont les plus tranchés. Vitruve recommandait de ne pas établir une ville dans de semblables circonstances. L'insalubrité des marais salans des côtes de la Méditerranée en fournit une nouvelle preuve; et, dans un Mémoire du plus haut intérêt, M. Gaetano Georgini a établi, de la manière la plus évidente, que c'est à un semblable mélange que Via-Reggio et tous les lieux placés sur les bords de la mer, au pied des Apennins, durent leur climat malsain, jusqu'à ce que, en 1741, on procéda à l'assainissement du pays en établissant des écluses qui empêchèrent l'eau de la mer de pénétrer dans les marais de l'intérieur (1). Dès lors la population chétive et stationnaire de cette côte augmenta dans une proportion rapide. Ainsi, Via Reggio, qui, en 1733, ne comptait qu'une population malade de 330 ha-

(1) *Annales de Chimie et de Physique.*

bitans, en offrait une de plus de 4000 en 1823. En Amérique, les pays dans le voisinage desquels il se fait un mélange d'eau douce et d'eau salée sont également très malsains. Le fond, ou, comme on l'appelle plus communément, le sac du golfe de Maracaïbo est, pour ainsi dire, inhabitable; et l'on est à peu près certain d'avoir la fièvre lorsque l'on traverse les cienegas ou marais de Santa Marta. Il y a même certaines localités qui présentent une insalubrité étonnante. On cite, par exemple, sur la côte du littoral de Venezuela, Caitia comme tellement insalubre, que les nègres seuls sont capables de résister à son climat; et l'on raconte qu'il suffisait à plusieurs de ces noirs de rester chez eux pour ne pas payer leurs dettes, personne n'osant les y poursuivre depuis qu'un huissier, qui avait été assez téméraire pour porter un exploit au hameau de Caitia, y mourut, en quelques heures, d'un violent accès de fièvre. Nous observons donc une insalubrité très marquée dans tous les pays qui réunissent à une température chaude un sol humide, et nous voyons cette insalubrité augmenter encore d'intensité pendant les grands défrichemens et lorsqu'il y a mélange de l'eau de la mer avec des eaux douces et stagnantes. Il faut donc que, dans de semblables conditions, la chaleur produise un principe délétère; car ce n'est pas la chaleur seule qui cause l'insalubrité d'une contrée. Je pourrais présenter ici un résumé des observations météorologiques faites comparativement dans les plaines du Meta placées à l'est de la Cordilière orientale, et dans la vallée de la Magdalena, située à l'ouest de la même Cordilière; dans les deux localités, on verrait le baromètre se tenir à la même hauteur, on retrouverait les mêmes variations

thermométriques, le même état hygrométrique de l'atmosphère. La seule différence est que les llanos du Meta sont inondés une partie de l'année; et cette circonstance suffit pour y faire naître le principe de l'insalubrité. C'est ce principe que l'on désigne sous le nom de miasme.

Dans tous les pays marécageux, les précautions hygiéniques recommandées par les habitans sont les mêmes. Dans les marais Pontins, comme dans ceux de la Caroline du Sud, on prévient les voyageurs de ne pas s'exposer à la rosée qui se dépose immédiatement après le coucher du soleil. J'ai retrouvé les mêmes idées dans les vallées si malsaines de Patia et du Cauca. Partout aussi on a observé qu'une différence de niveau, souvent très légère, met une habitation à l'abri de l'influence délétère, qui sévit dans le fond d'une vallée. L'hacienda del Esmero, placée à quelques centaines de mètres au dessus de la Vera-Cruz, ne partage pas, suivant de Humboldt, l'insalubrité de la côte. Le joli village de Turbaco, qui est seulement élevé de 364 mètres sur le niveau de la mer, est exempt de la fièvre jaune (*vomito prieto*) qui ravage si souvent le port de Cartagena. De tous ces faits qui sont bien constatés, et dont je pourrais encore citer un bon nombre, on a conclu que la matière organique végétale, en se décomposant sous l'influence d'une forte chaleur et d'une humidité constante, produisait des miasmes. On a, par les mêmes raisons, supposé que l'air malsain, le mauvais air, était plus pesant que l'air pur; enfin, on a admis que les miasmes se déposaient en partie avec la rosée qui, dans les pays chauds et humides, se forme avec abondance immédiatement après le coucher

du soleil. Aussi, l'idée de miasmes a-t-elle toujours été liée à celle de la formation de la rosée.

Depuis long-temps l'on savait qu'un corps, possédant une température inférieure à celle de l'atmosphère, se couvrait d'humidité lorsqu'il était exposé au contact de l'air. Les académiciens del Cimento avaient même construit un hygromètre sur ce principe. Mais c'est bien réellement un savant italien, M. Moscati, qui eut le premier l'idée de condenser l'eau dissoute dans l'atmosphère, dans le but d'y rechercher le principe qui occasionait le mauvais air.

Moscati fit ses expériences dans les rizières de la Toscane. Il suspendait à quelque distance du sol des matras remplis de glace. L'eau qui se déposait à la surface des matras pouvait se recueillir aisément. Cette eau, d'abord limpide, présenta bientôt des petits flocons qui possédaient des propriétés propres aux matières animalisées. Cette liqueur finit, au bout de quelques jours, par se putréfier complétement.

Dans le courant de l'année 1812, M. Rigaud de l'Isle entreprit, dans les marais du Languedoc, une série d'essais dirigés dans le même sens. Il recevait la rosée sur une large surface de verre formée par la réunion de plusieurs carreaux. L'eau qu'il se procurait par ce moyen offrit les mêmes phénomènes que l'eau recueillie par Moscati. Elle se putréfiait en laissant déposer des flocons d'une matière organique de nature azotée. De plus, elle donnait, avec le nitrate d'argent, un précipité qui passait promptement au pourpre. M. Rigaud chercha à établir par des expériences faites sur les animaux l'action délétère de cette eau lorsqu'elle était prise à l'intérieur,

et il vit dans les miasmes qu'elle peut contenir la cause générale des épizooties. Ces expériences ne me paraissent nullement concluantes; au moins est-il de fait que, dans les llanos les plus malsains de l'Amérique, on voit souvent les animaux manger l'herbe couverte de rosée sans qu'ils en éprouvent le moindre accident. En 1819, à une époque à laquelle je parcourais le département de l'Ain dans un but de recherches géologiques, je remarquai que de l'acide sulfurique que j'avais placé dans la proximité d'une mare, dans laquelle on faisait rouir du chanvre, devenait noir très promptement. Loin du centre de putréfaction, l'acide ne noircissait, au contraire, que très lentement. Tout le monde connaît l'odeur infecte qui émane des mares dans lesquelles s'opère le rouissage; et quand je traversai ce département, les fièvres régnaient dans presque toutes les campagnes. Il est plus que probable que la couleur noire que prenait l'acide était occasionée par la carbonisation d'une matière organique qui se trouvait suspendue dans l'air. Je fis, à ce sujet, d'assez nombreuses observations, qui, malheureusement, sont au nombre de celles que j'ai égarées.

Au moment de quitter l'Europe pour aller visiter l'Amérique méridionale, je fis part à M. de Humboldt des résultats que j'avais obtenus dans les chanvrières de l'Ain. Ce savant illustre approuva fortement l'idée que j'avais conçue, d'exécuter de nouvelles expériences sur ce sujet dans les climats malsains dans lesquels j'allais me trouver exposé. A peine arrivé en Amérique, je m'empressai, conjointement avec M. de Rivero, de commencer ces recherches. Les circonstances n'étaient malheureusement que trop favorables. Nous nous trouvions alors à Mara-

cay, sur les bords du lac de Taricagua. C'était dans la saison sèche; les eaux du lac se retiraient, et les terrains, naguère inondés, présentaient une vase fétide qui versait dans l'air le principe délétère. La fièvre se trouvait dans toutes les habitations. A l'ouest de Valencia, dans les lignes militaires de Puerto-Cabello, il existait également une cause d'insalubrité très énergique qui éclaircissait journellement les rangs de l'armée républicaine, qui faisait alors le siége de cette place. Nous étions pourvus d'acide sulfurique d'une grande pureté. Nous vîmes cet acide, exposé à Maracay au contact de l'air, prendre en 12 heures une teinte noire extrêmement foncée. Il en fut de même à Valencia; mais bientôt je reconnus qu'on ne devait accorder aucune confiance dans ce mode d'expériences, parce que je m'aperçus que les nombreux insectes qui remplissent l'air des tropiques contribuaient, peut-être, plus que toute autre chose à noircir l'acide en venant s'y carboniser. Dès lors j'abandonnai totalement ce procédé.

Ce fut seulement en 1829 que je tentai de nouvelles recherches sur les miasmes. A cette époque je me trouvais à Cartago. La vallée du Cauca, à l'extrémité nord de laquelle cette ville est située, présente une rivière considérable, le Cauca, qui, pendant un cours de plus de 60 lieues, possède une hauteur absolue de 800 à 900 mètres. Son courant est, dans tout cet espace, peu rapide, et lors des crues les terrains s'inondent, surtout dans les environs de Cali et de Buga, et il se forme des lagunes qui rendent le pays assez insalubre. Cartago n'est pas placée dans des circonstances aussi défavorables que Cali et Buga; mais quand le vent souffle du sud, cette ville est soumise à

l'influence de l'air qui a balayé tous les marais de la vallée; alors les maladies sont fort communes à Cartago. Telles étaient les conditions sous lesquelles je commençai mes expériences.

Peu après le coucher du soleil, je posai deux verres de montre sur une table placée au milieu d'un pré marécageux. Dans l'un des verres je versai de l'eau distillée chaude, afin d'en mouiller la surface, et de lui communiquer en même temps une température supérieure à celle de l'air. Le verre froid, en abaissant sa température par l'effet du rayonnement nocturne, ne tardait pas à se couvrir d'une rosée abondante. Le verre chaud ne pouvait évidemment condenser de la rosée. En ajoutant une goutte d'acide sulfurique distillé dans chaque verre, et évaporant à sec à la chaleur d'une lampe à l'esprit de vin, on voyait toujours une trace de matière charbonneuse adhérente au verre dans lequel la rosée s'était déposée, tandis que le verre qui n'en avait point reçu était parfaitement net après la volatilisation de l'acide. Cette manière d'opérer présentait l'avantage d'exiger très peu de temps, et quand un mousquite venait à tomber dans l'eau des verres, il était facile de l'enlever avant de faire agir l'acide. J'avais opéré comparativement avec deux vases à différentes températures, pour répondre aux objections que l'on a pu élever contre les expériences de Moscati, en ce sens que les matières organiques, les poussières qui voltigent dans l'air, avaient bien pu adhérer, se fixer à la surface humide de ses matras. Or, dans mes expériences, la poussière organique, si tant il est qu'il en existe, aurait dû également s'attacher à la surface de l'eau distillée chaude, et, dans ce cas, l'acide

sulfurique aurait dû produire également une trace charbonneuse. C'est ce qui n'a point eu lieu. Je continuai ces expériences pendant plusieurs soirées. Mais bientôt je ressentis sur moi-même l'effet des miasmes dont je cherchais à constater la présence; je fus atteint d'une fièvre qui me força d'interrompre mes recherches.

Je repris mes expériences à la Vega de Zupia. Zupia occupe le fond d'une étroite vallée, sillonnée par un torrent qui l'inonde fréquemment. Ce village est chaud, très humide; les fièvres y étaient alors très fréquentes.

Les résultats obtenus par Moscati et Rigaud, ceux que j'avais obtenus moi-même à Cartago, prouvaient bien évidemment que, dans les endroits marécageux, pendant la précipitation de la rosée, il y avait une matière organique qui se déposait avec elle; mais on ne pouvait réellement se former, par ce genre d'expériences, aucune idée de quantité.

En admettant *à priori* que le miasme contient, comme toute matière organique, l'hydrogène au nombre de ses élémens, je conçus l'idée, non seulement d'en accuser la présence dans l'air, mais encore de le doser jusqu'à un certain point en déterminant le poids de l'hydrogène qui pouvait entrer dans sa composition. Pour arriver à ce but, je faisais passer un poids donné d'air malsain bien desséché à travers un tube de verre chauffé au rouge; à cette haute température, le miasme se brûlait, son hydrogène formait de l'eau qui était recueillie dans un tube contenant du chlorure de calcium. En pesant ce tube avant et après l'opération, on avait la quantité d'eau qui s'était formée, et partant la quantité d'hydrogène qui avait concouru à sa formation. Au reste, cette expé-

rience si facile à énoncer présente de grandes difficultés d'exécution. Il faut être parfaitement certain d'opérer sur de l'air sec; autrement, on serait exposé à prendre pour de l'eau provenant de la combustion du miasme de l'eau purement hygrométrique. Je dirai tout à l'heure, en décrivant avec détail l'appareil que j'ai employé, les précautions minutieuses qu'il faut prendre quand on veut se mettre à l'abri de toute cause d'erreur.

Dans le courant de juillet 1830, j'entrepris plusieurs expériences. Un volume d'air sec, dont le poids variait de 305 à 310 grammes (1), produisit plusieurs fois jusqu'à $0^g,050$ d'eau, équivalant à 0,005 d'hydrogène. Les chaleurs ayant continué, le sol se dessécha tous les jours davantage; la quantité d'eau donnée par un même volume d'air diminua de plus en plus; vers la fin de juillet, je n'obtenais plus que $0^g,012$ d'eau représentant 0,0013 d'hydrogène.

Dans ces expériences, l'air malsain se rendait directement dans le tube chauffé au rouge, après avoir traversé un long tube rempli de fragmens de chlorure de calcium; mais lorsque, avant de faire pénétrer l'air dans le tube chauffé, je le faisais passer à travers une couche d'acide sulfurique, en un mot, quand je lavais cet air, alors je n'obtenais plus de trace sensible d'eau, la matière organique restait dans le liquide. Dans certains cas, j'ai cru apercevoir dans le tube à chlorure, destiné à recevoir l'eau qui se formait dans l'opération, une très légère augmentation de poids; mais quelquefois aussi le tube à chlorure, quand il ne renfermait pas du chlorure récemment fondu, perdait évidemment en pesanteur.

---

(1) Pour convertir en poids les volumes d'air sur lesquels j'opérai, j'ai admis qu'un litre d'air à 0° pesait $1^{gr},299$.

Ces résultats rendent donc extrêmement probable que les miasmes qui se produisent dans les pays marécageux consistent en une substance floconneuse. On peut même concevoir l'efficacité de certaines précautions qui ont été indiquées pour se préserver de leurs effets. On a dit, par exemple, qu'il suffisait de se couvrir la figure d'un voile. J'ai vu, en effet, plusieurs fois, dans les marais du Cauca, les personnes obligées de les parcourir, s'entourer le visage d'un mouchoir de manière à ne respirer qu'à travers le tissu.

Les résultats auxquels je suis parvenu à la Vega de Zupia ne sont pas assez nombreux pour permettre d'en tirer une conséquence de quelque importance. Il eût fallu suivre ces expériences pendant plusieurs mois. Ce que je n'ai pu faire en Amérique, j'espère pouvoir l'exécuter en Europe; en France même il ne manque pas de localités insalubres où il sera facile de continuer ces recherches. En attendant, j'ai cru devoir faire connaître le procédé dont j'ai fait usage, parce qu'il me paraît convenir parfaitement, toutes les fois qu'il s'agira de rechercher un principe organique existant dans l'atmosphère en quantité, pour ainsi dire, infiniment petite.

§ II. *Recherches sur un principe hydrogéné contenu dans l'air.*

Nous avons vu qu'en soumettant à une température élevée de l'air malsain desséché et lavé avec de l'acide sulfurique, on n'observait plus une production sensible d'eau, ou, tout au moins, que cette production était fort douteuse. Il importait d'éclairer ce point, qui se

rattachait, d'ailleurs, à cette question : Existe-t-il du gaz hydrogène dans l'air que nous respirons ?

On admit d'abord la présence de l'hydrogène dans notre atmosphère ; on le plaçait, en raison de sa légèreté, dans les régions élevées. C'était à sa combustion que l'on attribuait l'apparition des météores lumineux ; on alla jusqu'à voir dans ce phénomène la cause du bruit du tonnerre et l'origine de la pluie. Ces hypothèses hasardées ne se soutinrent qu'aussi long-temps qu'on ignora que la différence de densité n'était nullement un obstacle au mélange interne de deux gaz. L'analyse de l'air recueilli par M. Gay-Lussac à une prodigieuse élévation ayant prouvé que l'air des régions élevées avait sensiblement la même composition que celui que nous respirons à la surface de la terre, il fallut admettre que, s'il existait de l'hydrogène dans l'atmosphère, ce ne pouvait être que dans une proportion assez limitée pour échapper à l'analyse.

M. Théodore de Saussure, dans ses importantes recherches sur l'acide carbonique atmosphérique, est arrivé récemment à soupçonner la présence d'un gaz combustible dans l'air. En faisant détonner un mélange de gaz hydrogène pur et d'air atmosphérique privé de son acide carbonique, il a toujours obtenu, après la combustion, de nouvel acide carbonique. Les expériences de ce célèbre chimiste laissent indécis sur la nature du gaz combustible qui produit cet acide ; mais il paraît évident que ce doit être de l'hydrogène carboné ou du gaz oxide de carbone. M. de Saussure incline pour l'oxide de carbone, et il pense que ce gaz serait dû à la décomposition d'une partie de l'acide carbonique atmosphérique par l'étincelle électrique, décomposition qui donnerait lieu,

selon lui, à de l'oxigène et à de l'oxide de carbone. Ce savant observateur expliquerait ainsi la diminution qu'il a remarquée dans les proportions de l'acide carbonique de l'atmosphère, toutes les fois que l'air est fortement chargé d'électricité.

Les expériences que j'ai entreprises dernièrement pour décider si l'air renfermait de l'hydrogène ont été faites à Paris dans le courant de mars et de mai. L'appareil que j'ai employé est semblable, quant au fond, à celui avec lequel j'opérais en Amérique. Je l'ai seulement rendu infiniment plus délicat en substituant au chlorure de calcium, destiné à absorber l'eau produite pendant la combustion du principe hydrogéné, de l'asbeste imbibé d'acide sulfurique concentré. Pour inspirer quelque confiance sur les résultats que j'ai fait connaître, et sur ceux que je viens d'obtenir, je me trouve obligé de donner une description détaillée de cet appareil.

a Tube communiquant avec un gazomètre.

b Flacon dans lequel on peut mettre de l'acide sulfurique.

c Tube de 8 à 10 pieds de longueur, rempli de fragmens de chlorure de calcium.

d Tube rempli d'asbeste imbibé d'acide sulfurique.

e Tube rempli d'asbeste imbibé d'acide sulfurique.

f Tube de verre vert enveloppé d'une feuille de clinquant et rempli de tournure de cuivre.

g Tube contenant de l'asbeste imbibé d'acide sulfurique.

h Vase contenant du mercure.

iiiii Tubes de caoutchouc.

L'air, à sa sortie du gazomètre, traverse une couche

d'acide sulfurique placé dans un flacon *b*; il passe ensuite, en se desséchant, a travers le tube *c*. Le tube *d* est destiné à enlever les dernières portions d'humidité qui seraient échappées à l'action dessicante du chlorure de calcium. L'air à son passage par le tube *f*, dans lequel on a mis de la tournure de cuivre récemment calcinée et que l'on entretient au rouge, acquiert une température suffisante pour que la combustion de l'hydrogène puisse avoir lieu. Il se forme de l'eau, et cette eau se condense dans le tube *g*. C'est par le poids de cette eau que l'on détermine l'hydrogène contenu dans l'air soumis à l'expérience.

Puisque c'est par l'eau recueillie dans le tube *g* que l'on arrive à conclure l'existence d'un principe hydrogéné dans l'air et à doser l'hydrogène, on conçoit qu'il faut, avant d'aller plus loin, démontrer que cette eau ne peut avoir d'autre origine que celle de la combustion du principe hydrogéné dans le tube incandescent.

La première objection qui doit être faite, est que l'eau qui se dépose dans le tube *g* peut provenir d'une petite quantité d'humidité qui aurait échappé à l'action dessicante des tubes *c* et *d*. C'est pour répondre à cette objection que j'ai placé entre le tube *d* et le tube qui repose sur le fourneau, le tube *e*. Ce tube contient de l'asbeste imbibé d'acide sulfurique; il a les mêmes dimension que le tube *g*: comme le tube *g*, on le pèse avant et après l'opération. Maintenant si le tube *g*, placé après le tube à combustion, augmente constamment de poids tandis que le poids du tube *e*, situé en avant du tube à combustion, n'augmente pas sensiblement, il semble évident que l'eau reçue en *g* a dû se former pendant que

l'air sec traversait le tube *f*. C'est précisément ce qui a lieu. Dans plusieurs expériences, *e* a bien augmenté en poids d'une très petite quantité, mais l'augmentation du tube *g* a toujours été infiniment plus considérable. On voit à présent pourquoi j'ai donné aux tubes *g* et *e* un longueur égale; c'est que si le tube *g* avait présenté à l'air une plus grande surface que le tube *e*, on aurait pu soutenir à la rigueur que l'excès de poids présenté constamment par le tube *g* était dû à son excès de surface, toutes les fois du moins que le tube *e* acquerrait du poids; car dans ce cas, il était clair que l'air en passant dans les tubes *c* et *d* n'avait pas abandonné toute sa vapeur aqueuse, et rien ne prouvait que même à sa sortie du tube *e* il en fût parfaitement privé. En supposant qu'il contînt encore des traces d'humidité, il devait déposer cette humidité dans le tube *g* d'autant plus complétement qu'il trouverait dans ce tube une plus grande surface dessicante. A parité de surface dans le cas d'un air renfermant encore de la vapeur aqueuse, le tube *g* devait présenter tout au plus une augmentation de poids égale à celle observée dans le tube *e*, mais dans tous les cas l'augmentation en *g* a été plus considérable qu'en *e* où elle était souvent nulle; il est donc évident que pendant le trajet de l'air entre *e* et *g*, il vient s'ajouter de l'eau qui est recueillie ensuite dans le tube *g*.

On pourrait encore imaginer que l'eau recueillie en *g* provient de l'humidité adhérente à la surface intérieure du tube de verre *f*, ou bien encore de la tournure de cuivre calcinée que j'ai toujours mise dans le tube. Pour lever tout scrupule à cet égard, il suffit d'indiquer la marche suivie dans le cours des expériences. On com-

mençait par porter au rouge le tube *f*; alors on le fixait au tube *e*, et ce n'était qu'après avoir fait passer 15 à 20 litres d'air pour balayer l'humidité intérieure du tube *f*. qu'on l'unissait au tube *g*.

Dans plusieurs expériences, et chaque expérience durait de 15 à 18 heures, on a pesé le tube *g* à différentes époques dans le cours d'une opération; on a reconnu ainsi que la quantité d'eau formée était toujours à peu près proportionnelle à la quantité d'air qui avait traversé l'appareil. Il est clair que si l'eau reçue en *g* eût provenu de l'humidité accidentelle, loin d'être en relation avec le volume d'air soumis à l'expérience, elle eût bientôt cessé de se produire, et il est évident que les dernières pesées du tube *g* n'auraient plus indiqué une augmentation de poids. On peut donc admettre que l'air privé d'humidité, chauffé au rouge, donne naissance à une petite quantité d'eau; d'où il faut conclure qu'il existe dans cet air de l'hydrogène.

Voici maintenant le détail des expériences :

28 mars 1834. On a fait passer dans le tube rougi *f* 124 grammes d'air sec.

	Tube *e* placé en avant du tube rougi.	Tube *g* placé après le tube rougi.
Avant l'expérience pèse.	$25^g,367$	$25^g,394$
Après l'expérience.....	25 ,368	25 ,404

Eau recueillie en *e* 0,001, en *g* 0,010 = $0^g,00112$ d'hydrogène contenu dans 124 gr. d'air.

A midi, barom. 0° $757^{mm},7$, therm. 10°5, hygr. 54°, vent S. O., très nuageux.

3 avril 1834. Cette expérience a été commencée le 2. On a fait passer dans le tube rougi 356 gr. d'air.

	Tube *e*.	Tube *g*.
Avant l'expérience...	34g,964	32g,034
Après.....	34 ,972	32 ,060

Eau recueillie en *e* 0g,008, en *g* 0g,026 = hydrogène 0g00288.

Le gain 0,008 fait par le tube *e* semble indiquer qu'on a fait passer l'air avec trop de rapidité pour que sa dessication ait été complète. Il est impossible de dire si la dessication s'est achevée pendant le passage du gaz dans le tube *e*. Tout ce qu'on peut assurer, c'est que la quantité d'eau qui se sera déposée dans le tube *g* en raison d'une dessication incomplète n'aura pu excéder celle recueillie dans le tube *g*, puisque les tubes présentent des surfaces égales. Ainsi, en retranchant 0,008 du poids de l'eau fixée dans le second tube *g*, il restera 0,018 pour le poids de l'eau qui a dû se former dans le tube incandescent; cette quantité est évidemment un minimum. En adoptant ce résultat, les 356 grammes d'air auraient renfermé 0,0020 d'hydrogène.

Le 2, à midi, barom. 767,0, therm. 9°,6, hygr. 48°, vent O., nuageux.

Le 3, à midi, barom. 767,7, therm., 13°,5, hygr. 40°, vent N. O., légers nuages.

5 avril, expérience commencée le 4. On a fait passer 422 grammes d'air sec.

	Tube *e*.	Tube *g*.
Avant l'expérience...	34,972	32,060
Après.....	34,982	32,098

Eau recueillie en *e* 0,010 en *g* 0,038.

Comme dans l'expérience précédente, nous retran-

cherons du poids de l'eau déposée en *g* celui de l'eau déposée en *e*; il restera 0,028 pour le poids de l'eau formée dans le tube rougi, ce qui équivaut à 0,0031 d'hydrogène.

Le 4 à midi, barom. 768,6, therm. 12°,2, hygr. 50°, therm. extérieur 9°,4, vent N. N. E., nuages clairs.

Le 5, à midi, barom. 765,7, therm. 10°,9, hygr. 65°, therm. extérieur 11°,2, vent N. E., couvert.

9 avril, expérience commencée le 8. On a fait passer 528 grammes d'air.

	Tube *e*.	Tube *g*.
Avant l'expérience....	34,982	32,098
Après	34,986	32,134

Eau recueillie en *e* 0,004, en *g* 0,036.

Cette expérience porterait à 0,0035 l'hydrogène contenu dans 528 grammes d'air.

Le 8 à midi, barom. 763,7, therm. 12°,4, hygr. 56°, therm. extérieur 11°, vent N. E., nuageux.

Le 9, à midi, barom. 763,6, therm. 10°,7, hygr. 50°, therm. extérieur 7°,5, vent N. E., nuages à l'horizon.

11 avril. On a fait passer 540 grammes d'air.

	Tube *e*.	Tube *g*.
Avant l'expérience...	34,433	28,638
Après.....	34,433	28,654

Eau recueillie en *e* 0,000, en *g* 0,016 = 0,0017 d'hydrogène.

A midi, barom. 759,50, therm. 9°, hygrom. 45°, therm. extérieur 8°,5, vent N., très nuageux.

23 avril. On a fait passer 538 grammes d'air.

	Tube *e*.	Tube *g*.
Avant l'expérience...	34,433	28,656
Après.....	34,433	28,668

Eau recueillie en *e* 0,000, en *g* 0,012 = hydrogène 0,0013.

A midi, bar. 762,1, therm. 13°,7, hygr. 56°, therm. extérieur 12°,1, vent N., nuageux.

24 avril. On a fait passer 541 grammes d'air.

	Tube *e*.	Tube *g*.
Avant l'expérience...	34,433	28,668
Après.....	34,433	28,688

Eau recueillie en *e* 0,000, en *g* 0,020 = hydrogène 0,0022.

A midi, barom. 763,4, therm. 13°,2, hygrom. 44°, therm. extérieur 12°, vent N. N. E., petits nuages.

25 avril. On a fait passer 539 grammes d'air.

	Tube *e*.	Tube *g*.
Avant l'expérience...	34,433	28,688
Après.....	34,434	28,720

Eau recueillie en *e* 0,001, en *g* 0,032 = 0,0034 d'hydrogène.

A midi, barom. 761,4, therm. 10°,9, hygrom. 65°, therm. extérieur 8°,2, vent N. E., très nuageux.

26 avril. On a fait passer 535 grammes d'air.

	Tube *e*.	Tube *g*.
Avant l'expérience...	34,434	28,720
Après.....	34,434	28,728

Eau recueillie en *e* 0,000, en *g* 0,008 = hydrogène 0,0009.

A midi, barom. 758,3, therm. 13°, hygr. 50°, therm. extérieur 11°,8, vent N. E., nuageux.

28 avril. On a fait passer 624 grammes d'air.

	Tube *e*.	Tube *g*.
Avant l'expérience...	34,437	28,728
Après.....	34,437	28,756

Eau recueillie en *e* 0,000, en *g* 0,028 = hydrogène 0,0031.

A midi, barom. 746,0, therm. 15°,8, hygrom. 64°, therm. extérieur 16°,6, vent S., couvert.

29 mai. On a fait passer 300 grammes d'air.

	Tube *e*.	Tube *g*.
Avant l'expérience...	54,441	54,355
Après.....	54,441	54,365

Eau recueillie en *e* 0,000, en *g* 0,010 = hydrogène 0,0011.

A midi, barom. 760,5, therm. 18°,9, hygrom. 50°, therm. extérieur 14°,9, vent O. N. O., nuageux.

31 mai. On a fait passer 350 grammes d'air.

	Tube *e*.	Tube *g*.
Avant l'expérience...	54,441	54,365
Après.....	54,441	54,375

Eau recueillie en *e* 0,000, en *g* 0,010 = hydrogène 0,0011.

A midi, barom. 764,0, therm. 26°,6, hygrom. 55°, therm. extérieur 18°, beau.

Le tableau suivant présente un résumé des résultats obtenus dans les expériences qui viennent d'être décrites :

DATES DES EXPÉRIENCES.	HYDROGÈNE CONTENU DANS 1 PARTIE D'AIR	
	en poids.	en volume.
2 et 3 avril 1834	0,000008	0,00013
4 et 5 avril	0,000007	0,00012
8 et 9 avril	0,000006	0,00010
11 avril	0,000003	0,00005
23 avril	0,000002	0,00004
24 avril	0,000004	0,00007
25 avril	0,000007	0,00011
26 avril	0,000002	0,00003
28 avril	0,000005	0,00008
29 mai	0,000004	0,00006
31 mai	0,000003	0,00005

En jetant les yeux sur ce tableau, on voit que jusqu'au 9 avril inclusivement, la quantité d'hydrogène trouvée dans l'air s'est soutenue un peu au dessus de 0,0001. A partir du 11 avril, cette quantité s'est généralement maintenue au dessous de 0,0001. La proportion de ce gaz a d'ailleurs varié d'une expérience à l'autre. Ces variations, quelquefois assez considérables, sont-elles réelles ou bien proviennent-elles de l'imperfection du procédé? Il se peut qu'en faisant traverser l'appareil par un courant d'air trop rapide, une portion de l'eau produite par la combustion du principe hydrogéné soit soustraite à l'action dessicante du tube *g*; il se peut aussi que l'hydrogène contenu dans l'air, surtout dans l'air d'une grande ville, varie en proportion d'un jour à l'autre.

Les expériences que je viens de faire connaître, bien

qu'elles établissent l'existence d'un principe hydrogéné dans l'atmosphère, ne satisfont nullement sur la nature intime de ce principe. On peut demander si le corps hydrogéné est de l'hydrogène pur, ou bien s'il consiste en hydrogène carboné, ou en hydrogène sulfuré. Il est probable que ces différens gaz se trouvent dans l'air en proportion excessivement petite. A la première vue, il paraît très facile de résoudre cette question. On conçoit que pour s'assurer de la présence de l'hydrogène carboné, il suffirait de doser l'acide carbonique qui doit se former pendant la combustion de ce gaz? eh bien! la détermination d'une très petite quantité d'acide carbonique, disséminée dans une grande masse d'air sec, m'a présenté des difficultés qu'il n'a pas été encore en mon pouvoir de lever complétement.

Il n'est pas vraisemblable que le principe hydrogéné contenu dans l'atmosphère soit, du moins en totalité, de l'hydrogène pur; il est plus probable que ce principe est en grande partie de l'hydrogène carboné. Nous nous occuperons tout à l'heure de l'origine de ce gaz.

Il y a plusieurs causes qui tendent continuellement à modifier la composition de l'atmosphère : l'une d'elles, qui s'exerce à la surface même de la terre, est due à l'action des êtres vivans. Les êtres organisés, pour vivre et s'accroître, s'approprient une partie du carbone qui dans l'air se trouve à l'état de gaz acide carbonique. Dans les végétaux, cette assimilation du carbone se fait directement. Quant aux animaux, c'est en se nourrissant de plantes qu'ils s'assimilent ce principe. Dans tous les cas, c'est l'atmosphère qui doit être considérée comme la source unique où la matière organique puise le carbone

qui entre dans sa composition. Pendant tout le temps que dure l'existence d'un corps organisé, il y a une certaine quantité de carbone qui est réellement soustraite à l'atmosphère; mais aussitôt que cesse l'action vitale, il se produit des phénomènes chimiques d'un ordre opposé à ceux qui ont contribué à l'assimilation ; la décomposition commence; les principes qui entraient comme élémens de l'être qui a cessé de vivre, passent par une suite de transformations, dont le résultat final est de restituer à l'atmosphère le carbone qui lui avait été enlevé.

Si la quantité de matière vivante reste la même à la surface du globe, cette matière n'exerce en définitive aucune influence sur la proportion de l'acide carbonique atmosphérique. Les légères différences que l'on pourra remarquer seront occasionées par des variations dans l'intensité de l'action vitale, dépendant peut-être de l'alternance des saisons, mais ces variations seront périodiques comme les causes qui les produisent. Le seul cas où la matière organique pourra diminuer le carbone de l'atmosphère, serait celui où une catastrophe ferait disparaître subitement une grande masse d'êtres organisés. Telle a dû être la cause qui a enfoui à diverses époques géologiques une partie de la végétation qui existait à la surface du sol. Le carbone qui forme la base des immenses dépôts d'anthracite, de houille et de lignite, a fait partie sans aucun doute de l'acide carbonique de l'atmosphère; ce carbone lui aurait été restitué sous la même forme si cette végétation n'eût pas été anéantie. Nous sommes ainsi conduits à admettre que si la formation de ces dépôts charbonneux n'avait pas eu lieu, l'atmosphère serait aujourd'hui plus riche en acide carbo-

nique. Toutefois nous ne pouvons pas tirer de là la conséquence que l'air contint autrefois plus de cet acide qu'il n'en renferme à présent, parce qu'il existe sans doute différentes causes qui tendent à augmenter la proportion de l'acide carbonique dans l'atmosphère. J'en signalerai une qui agit en ce sens, et qui me paraît très énergique.

C'est une cause purement géologique; elle dépend de la constitution intime du globe. Il sort constamment de l'intérieur de la terre des gaz qui se répandent continuellement dans l'atmosphère. Les volcans peuvent être considérés comme des soupiraux qui exhalent sans interruption aucune du gaz acide carbonique. Jusqu'à présent on a négligé de prendre en considération l'influence que pouvait avoir sur la composition de notre atmosphère les matières gazeuses qui proviennent de l'intérieur de notre planète. D'ailleurs jusque dans ces derniers temps on n'avait pas une idée précise sur la nature des fluides élastiques qui sortent des volcans; on croyait généralement qu'ils consistaient en vapeurs aqueuses mélangées de quelques vapeurs sulfureuses et muriatiques. Une étude plus approfondie des phénomènes volcaniques, des recherches chimiques exécutées dans les cratères mêmes, ont prouvé que l'acide carbonique entre pour une forte proportion dans les produits gazeux des volcans (1).

On pourrait objecter que les phénomènes volcaniques

---

(1) Recherches chimiques sur la nature des fluides élastiques qui se dégagent des volcans de l'équateur. *Annales de Chimie et de Physique.*

sont actuellement trop restreints pour que leurs produits gazeux puissent affecter la composition de l'atmosphère. Pour apprécier la valeur d'une semblable objection, il suffira de passer rapidement en revue la surface du globe.

A l'exception de l'Afrique, dont malgré l'intrépidité des voyageurs modernes nous ne connaissons que le littoral (1), nous trouvons de vastes systèmes volcaniques dans tous les continens. En Europe, nous nommerons l'Italie et la Sicile; l'Islande que l'on peut, en raison de ses nombreuses bouches ignivomes, regarder comme un immense cratère. On n'a plus aucun doute maintenant sur les volcans de l'Asie centrale. L'archipel du Japon est tourmenté par les feux souterrains. Les îles Canaries, les archipels des Açores, du Cap-Vert, offrent de nombreux cratères en pleine activité. L'île Bourbon possède aussi son volcan. La plupart des Antilles présentent des solfatares. On sait positivement qu'il se trouve des volcans enflammés dans plusieurs groupes d'îles de la mer du Sud.

Le continent américain présente à lui seul un tel développement de volcans actifs, qu'on serait tenté de croire que les produits gazeux qui en émanent suffisent seuls pour affecter l'atmosphère. Cook et Lapeyrouse ont signalé dans le Groënland des montagnes ignivomes; mais c'est à partir de la Californie que les volcans suivent vers le sud, avec une régularité remarquable la direction générale du massif des Andes; les groupes volcaniques paraissent autant de jalons placés dans l'aligne-

---

(1) On croit qu'il existe un système volcanique en Abyssinie.

ment de ce massif. Ainsi aux volcans de la Californie succèdent ceux du Mexique, puis ceux de Guatimala, de la Nouvelle-Grenade, du Pérou et du Chili. On peut considérer la masse trachytique des Andes comme sillonnée, sur une longueur énorme, par de nombreuses crevasses qui laissent dégager de l'acide carbonique. Ce dégagement ne se fait pas uniquement par les cratères; l'action volcanique se fait sentir à distance : c'est indubitablement à cette action qu'il faut attribuer les innombrables sources thermales qui versent aussi dans l'atmosphère des gaz identiques par leur nature à ceux qui sortent des volcans (1). Lorsque les phénomènes ignés ont cessé dans un système volcanique, lors même que les volcans sont complétement éteints, le dégagement d'acide carbonique persiste encore, avec moins d'abondance sans doute, mais toujours d'une manière continue. C'est ainsi que les volcans refroidis de l'Auvergne produisent encore de nos jours une masse considérable de cet acide. Dans l'étude spéciale que j'ai faite des phénomènes volcaniques, j'ai eu occasion d'observer des volcans à différens états d'intensité. Ceux qui sont en pleine activité émettent de la vapeur de soufre, de la vapeur d'eau, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique. A mesure que l'activité du volcan diminue, on voit successivement disparaître la vapeur de soufre, la vapeur d'eau et l'hydrogène sulfuré; l'acide carbonique n'a peut-être pas encore entièrement cessé de se produire dans un terrain d'origine ignée.

---

(1) Considérations sur les eaux thermales des Cordilières.

Les géologues comptent aujourd'hui plus de 300 volcans actifs répartis à la surface du globe. Il est vraiment impossible de ne pas admettre que les gaz qui sortent de ces 300 cratères, en se mêlant à l'atmosphère, ne finissent par en augmenter sensiblement la quantité d'acide carbonique. Le volume de notre atmosphère est immense sans doute, mais les actions chimiques qui se passent dans l'intérieur de notre globe s'exercent aussi sur des masses énormes, et l'on peut concevoir que les produits gazeux qui en sont le résultat, peuvent affecter, dans certaines limites, la composition de l'air qui entoure notre planète. Lorsque dans les observatoires on déterminera journellement, ainsi que M. Thenard l'a proposé, l'acide carbonique atmosphérique, on découvrira probablement des liaisons remarquables entre les variations dans les quantités de cet acide et l'intensité des phénomènes volcaniques.

Il est encore une substance gazeuse, d'origine souterraine, qui vient s'ajouter continuellement à l'atmosphère : c'est l'hydrogène carboné. Ce gaz provient de deux sources distinctes. C'est un produit constant de la décomposition des matières végétales, c'est un gaz qui émane de tous les marais, et la quantité qui s'en forme ainsi à la surface de la terre doit être considérable. Ce gaz se produit encore avec une abondance extrême dans des circonstances géologiques peu étudiées jusqu'à ce jour. Dans certains terrains de nature d'ailleurs assez divers, mais qui toutefois sont compris entre l'époque de transition et les derniers dépôts tertiaires, il existe de nombreuses sources de gaz hydrogène carboné. Dans le nord de l'Amérique, vers les lacs du Canada, ces

sources sont extrêmement communes. J'ai eu l'occasion d'en observer une, celle désignée dans le pays sous le nom de *Burning spring*, et qui sort de la dolomie qui forme le bassin du lac Erié; elle est située à moins d'un mille de la cataracte du Niagara. Les recherches chimiques que j'ai faites sur les lieux me portent à croire que ce gaz consiste en carbure tri-hydrique mêlé d'une très petite quantité d'acide carbonique. Sur plusieurs points des États-Unis, dans les environs de Canandaigna, par exemple, ce gaz sort avec une telle abondance qu'on l'a appliqué aux usages domestiques.

L'Italie et la Sicile possèdent également de nombreuses sources de gaz inflammable; mais c'est particulièrement en Asie que ce gaz paraît se dégager en quantités vraiment prodigieuses. Les environs de Bakou sont riches en fontaines de gaz. M. Imbert, qui les a décrites dans une lettre adressée à M. de Humboldt, rapporte qu'ayant mis le feu à un courant de gaz qui sortait d'un terrain argileux, la flamme qui se forma avait deux pieds de hauteur sur un pied de diamètre. La Chine ne semble pas renfermer de volcans, mais les sources de gaz inflammables connues sous le nom de puits de feu (*ho tsing*), y sont très répandues. Ces sources gazeuses, comme c'est au reste le cas en Europe, ont une connexion remarquable avec les terrains salifères. M. Imbert assure que dans le voisinage de la ville de Kra-ting-fou (1), il y a peut-être dix mille puits salins sur une surface de 50 lieues carrées. Ces puits sa-

(1) Humboldt, *Fragmens asiatiques*, t. 1, p. 208.

lins se réduisent à des trous de sonde au fond desquels l'eau salée se rassemble. L'air qui sort de ces trous est inflammable, et c'est le combustible dont on fait usage pour évaporer l'eau salée. Près de la ville de Khioung-Tcheou, il existait autrefois un puits de feu célèbre; il avait cinq pieds de profondeur sur un diamètre de deux à trois toises. Quand on l'allumait, il en sortait une flamme qui s'élevait à une telle hauteur, qu'elle éclairait pendant la nuit tout le pays environnant sur une assez grande étendue.

Il ne serait donc pas étonnant de rencontrer dans l'atmosphère de petites quantités d'hydrogène carboné. Ce gaz inflammable paraît en effet exister dans l'air. M. de Saussure est arrivé dans ses recherches à constater dans l'air la présence d'un gaz combustible à base de carbone. De mon côté, je crois avoir démontré par les expériences qui font le sujet de ce Mémoire, que l'air renferme une très petite quantité d'un principe hydrogéné. Il est donc naturel d'admettre, en combinant ces deux résultats, que l'atmosphère contient probablement une faible proportion d'hydrogène carboné.

La quantité d'hydrogène contenue dans l'atmosphère doit toujours être extrêmement limitée. En effet, au delà d'une certaine limite, l'électricité suffirait pour brûler ce gaz entièrement, ou au moins pour en diminuer considérablement la proportion. En Europe, où les orages sont rares, on concevra difficilement que les commotions électriques qui ont lieu dans l'atmosphère, puissent suffire à brûler les principes hydrogénés qui tendent à s'y accumuler; mais c'est parce que dans les latitudes déjà élevées on se fait une idée fausse de l'importance

de l'électricité des nuages comme moyen de purification de l'air. En négligeant ce qui peut se passer en dehors des tropiques, en considérant seulement la zone équinoxiale, on peut prouver que pendant l'année entière, tous les jours, et peut-être à tous les instans, il se fait dans l'atmosphère une continuité de décharges électriques. Un observateur placé sur l'équateur, s'il était doué d'organes assez sensibles, y entendrait continuellement le bruit du tonnerre; et pour le dire en passant, c'est à cette continuité de décharges électriques, au milieu d'un air chargé d'humidité, qu'il faut attribuer l'origine de la plus grande partie de l'acide nitrique qui, uni aux bases, forme le salpètre que nous trouvons à la surface de la terre (1).

C'est un fait parfaitement établi par les travaux météorologiques dus à Mutis, par les observations plus récentes de M. de Humboldt et de tous les voyageurs, que la saison des orages, pour un lieu situé entre les tropiques, commence précisément à l'époque où le soleil s'approche du zénith. Toutes les fois que la latitude d'un point de la zone équinoxiale est de même dénomination et égale à la déclinaison du soleil, il doit se former un orage sur ce point. Dans de semblables circonstances, le ciel, dans la matinée, est souvent d'une pureté remarquable, l'air est calme, la chaleur du soleil insupportable; vers midi des nuages commencent à s'élever sur

(1) M. Liebig a constaté que l'eau des pluies d'orages contenait de l'acide nitrique. Dans les environs de Riobamba, j'ai remarqué que le nitre se formait de préférence dans les localités où les orages étaient fréquens.

l'horizon, l'hygromètre ne marche pas au sec, il reste fixe ou s'avance même quelquefois vers l'humide. C'est toujours après la culmination du soleil que le tonnerre se fait entendre; il est ordinairement précédé d'un vent léger, et bientôt la pluie tombe par torrens. Or, il y a toujours à chaque instant sur la surface de la zone torride, quelle que soit d'ailleurs la position que le soleil occupe dans l'écliptique, un point qui est placé dans les conditions sous lesquelles les orages se produisent infailliblement. Nous devons donc nous figurer l'atmosphère de l'équateur comme sillonnée continuellement par le feu électrique. Au reste, on peut s'assurer, en recueillant dans un grand nombre de localités différentes la date des saisons orageuses, que les choses doivent se passer ainsi. Lorsque sur les plateaux élevés des Cordilières, le ciel est découvert pendant la nuit, on aperçoit toujours dans le lointain, et à l'ouest, des éclairs qui se succèdent sans interruption. Ce sont des orages qui éclatent sur les points qui ont une longitude plus occidentale.

Les produits de la combustion du gaz hydrogène carboné étant de l'eau et de l'acide carbonique, on voit qu'en définitive, les sources de gaz inflammable tendent comme les volcans à augmenter la quantité d'acide carbonique contenue dans l'atmosphère.

En résumant les principaux faits renfermés dans ce Mémoire, on trouve : 1° que les miasmes se produisent par la décomposition de la matière végétale sous l'influence de la chaleur et de l'humidité; 2° que les miasmes paraissent être en suspension dans l'air, et qu'il est possible de s'assurer de leur présence en dosant un de leurs élémens, par les procédés appliqués à l'analyse organi-

que; 3° qu'il existe dans l'air un principe hydrogéné, probablement du gaz hydrogène carboné.

On pourrait soutenir à la rigueur que ce principe hydrogéné est particulier à l'air d'une grande ville, telle que Paris, et qu'on ne le retrouverait plus dans l'air pris à une grande distance des populations. S'il en était ainsi, les expériences que j'ai rapportées fourniraient toujours ce résultat curieux : que l'air des villes diffère déjà sensiblement de l'air de la campagne par la présence d'un gaz particulier. Au reste, la question de savoir si le principe hydrogéné est propre à l'atmosphère sera bientôt résolue, car je me propose de porter mes instrumens sur quelques sommités des Alpes ou des Pyrénées.

Sur les Phénomènes que présente la Lumière dans son passage suivant les Axes optiques des cristaux à deux axes;

PAR LE RÉV. HUMPHRY-LLOYD,
Membre du Collége de la Trinité, et professeur de philosophie expérimentale et naturelle à l'Université de Dublin.

Lu le 28 janvier 1833.

Il est bien connu que quand un rayon de lumière tombe sur certains cristaux, tels que le spath d'Islande et le quartz, il se divise généralement en deux faisceaux, desquels l'un suit la loi de Descartes, tandis que la direction de l'autre est déterminée par une loi nouvelle et extraordinaire qu'Huyghens a assignée le premier.

Ces lois furent long-temps supposées s'appliquer à

toutes les substances doublement réfringentes, et cela jusqu'à ce que le sujet fût examiné par le plus habile avocat de la théorie des ondulations, qui résolut le problème de la double réfraction dans toute sa généralité. Partant de l'hypothèse que l'élasticité du milieu vibrant dans un cristal est inégale dans trois directions rectangulaires, Fresnel reconnut que la surface de l'onde n'est pas en général une sphère ou une ellipsoïde de révolution, comme dans la loi d'Huyghens, mais une surface du quatrième ordre, ayant deux nappes, et que les directions des deux rayons réfractés sont déterminées par les plans tangens à ces surfaces sous des conditions connues. De tels cristaux ont, en général, deux axes optiques, et sont pour cela nommés cristaux à deux axes. Quand l'élasticité du milieu est la même dans deux des trois directions, l'équation de la surface de l'onde est décomposable en deux, qui représentent la sphère et l'ellipsoïde de révolution de la théorie d'Huyghens. Dans ce cas, les deux axes optiques coïncident, et la loi d'Huyghens se trouve ainsi n'être qu'un cas particulier d'une loi plus générale, et n'appartenir qu'aux cristaux à un seul axe. Enfin quand l'élasticité est la même dans toutes les trois directions, la surface de l'onde devient une seule sphère, et la réfraction est simple et suit la loi du sinus. C'est le cas de quelques substances cristallisées et de la plupart de celles qui ne le sont pas.

Il y a deux cas remarquables, cependant, dans cette élégante et profonde théorie, que son auteur semble avoir négligés, sinon mal saisis. Dans une communication faite à l'Académie à la dernière assemblée, le professeur Hamilton a suppléé à ces omissions dans la

théorie de Fresnel, et a été ainsi conduit à des résultats à un très haut degré nouveaux et remarquables.

Pour comprendre ces conclusions, il peut être utile de revenir un moment à la théorie originaire de Fresnel. La forme générale de la surface de l'onde est déterminée par l'équation :

$$(a^2 \cos^2\alpha + b^2 \cos^2\beta + c^2 \cos^2\gamma)\, r^4 -$$
$$\left(a^2(b^2+c^2)\cos^2\alpha + b^2(a^2+c^2)\cos^2\beta + c^2(a^2+b^2)\cos^2\gamma\right) r^2$$
$$+ a^2 b^2 c^2 = 0,$$

où α, β, γ, désignent les angles que le rayon vecteur fait avec les trois axes, et a^2, b^2, c^2, les élasticités du milieu dans leurs trois directions. Si maintenant on fait $\cos\beta = 0$, dans cette équation on obtiendra ainsi la section faite dans la surface par le plan des xz; le résultat se réduit à la forme :

$$(r^2 - b^2)\left((a^2 \cos^2\alpha + c^2 \sin^2\alpha)\, r^2 - a^2 c^2\right) = 0,$$

d'où il suit que les intersections du plan xz et de la surface sont un cercle et une ellipse, qui ont pour équations :

$$r = b\,;\ (a^2 \cos^2\alpha + c^2 \sin^2\alpha)\, r^2 = a^2 c^2.$$

Maintenant, si b, rayon du cercle, est compris entre a et c demi-axes de l'ellipse, il est évident que les deux courbes doivent se couper en quatre points, comme il est représenté fig. 1, et l'angle que le rayon vecteur OP, mené au point de concours, fait avec l'axe des x, se trouve en éliminant r entre les deux équations précédentes, ce qui donne :

$$\text{Sin}\,\alpha = \pm \frac{a}{b} \sqrt{\frac{b^2 - c^2}{a^2 - c^2}}.$$

A chacun des points ainsi déterminés, il y aura deux tangentes à la section plane, et conséquemment le rayon OP marchant dans le cristal vers un de ces points, devra se diviser à l'émergence en deux, dont les directions seront déterminées par ces deux tangentes.

Telle semble avoir été la manière dont Fresnel concevait ce cas. Le professeur Hamilton a reconnu qu'il y a bifurcation en chacun de ces points, non seulement dans cette section particulière, mais dans chaque section de la surface de l'onde passant par la ligne OP, ou, en d'autres termes, qu'il y a un sommet de cône ou ombilic sur la surface générale de l'onde à ces quatre points d'intersection du cercle et de l'ellipse; qu'ainsi il peut y avoir un nombre infini de plans tangens en chacun de ces points, et conséquemment qu'*un seul rayon* traversant le cristal dans la direction de OP, par exemple, doit se diviser en une infinité de rayons émergens constituant une surface conique du quatrième ordre.

Il est évident que le cercle et l'ellipse auront quatre tangentes communes telles que MN (fig. 1). Les plans passant par ces tangentes, et parallèles au troisième axe ou à l'axe moyen, sont parallèles aux sections circulaires de la surface d'élasticité de la théorie de Fresnel ou perpendiculaires aux axes optiques. Fresnel semble avoir conclu que ces plans touchent la surface des ondes seulement aux deux points ci-dessus mentionnés, et conséquemment qu'un rayon simple tombant sur un cristal à deux axes de manière qu'un des rayons réfractés coïncide avec un axe optique, devrait être divisé en deux, déterminés par ces points de contact. Ce résultat, s'il était vérifié par l'expérience, prendrait une place remar-

quable parmi les phénomènes des cristaux à un et à deux axes ; mais pourtant le cas fut examiné par M. Biot, et ne présenta pas les apparences attendues.

Le professeur Hamilton a reconnu que les quatre plans dont il s'agit touchent la surface de l'onde, non seulement en deux points, mais dans un nombre infini de points, constituant chacun un petit cercle de contact dont le plan est parallèle à une des deux sections circulaires de la surface d'élasticité, et que conséquemment un seul rayon de lumière ordinaire tombant de l'extérieur dans la direction ci-dessus mentionnée, devrait être divisé dans le cristal en une infinité de rayons réfractés constituant une surface conique.

De là résultent deux conséquences singulières et inattendues de la théorie des ondulations, qui, loin d'être appuyées sur aucun des nombreux faits observés jusqu'ici, sont plutôt opposées à toutes les analogies qui dérivent de l'expérience. Si ces conséquences sont confirmées par l'expérience, elles fourniront une preuve nouvelle et la plus convaincante de la vérité de cette théorie ; mais si au contraire l'expérience ne les vérifie pas, il est évident que la théorie des ondulations doit être abandonnée ou modifiée.

Etant naturellement curieux de soumettre l'hypothèse des ondulations à cette épreuve délicate et d'établir ou rejeter ces nouveaux résultats de la théorie, le professeur Hamilton m'invita à entreprendre une série d'expériences sur cet objet. Je m'attachai volontiers à cette recherche intéressante avec toute l'attention que le sujet mérite si bien, et j'ai heureusement réussi à vérifier les deux cas de la réfraction conique. La substance

que j'ai employée dans ces expériences a été l'arragonite que l'on sait être un cristal à deux axes inclinés l'un à l'autre de 20°. Je l'ai choisie à cause de la grandeur de son énergie bi-axale, et en partie aussi parce que les élémens optiques de ce minéral ayant été déterminés, en apparence avec un grand soin, par le professeur Rudberg, les résultats de la théorie pouvaient lui être appliqués à la fois sans examen préliminaire. L'échantillon dont je me suis servi était d'une grosseur et d'une pureté très grandes; il m'avait été procuré par M. Dollond, et offrait deux faces parallèles perpendiculaires à la ligne partageant en deux parties égales l'angle des axes optiques.

La première espèce de réfraction conique sus-mentionnée, comme il a été observé, doit se présenter dans l'air quand un rayon de lumière ordinaire est transmis à travers le cristal dans la direction de la ligne qui joint deux ombilics opposés de la surface de l'onde. Si, comme nous le supposons, un tel rayon peut passer dans deux directions à travers le cristal, il est évident qu'il doit émerger semblablement aux deux surfaces; conséquemment un rayon qui est transmis le long de cette ligne à travers le cristal, doit former un cône divergent à l'émergence à la seconde surface, et provenir d'un cône convergent à la première. C'est pourquoi ayant à peu près déterminé la direction de l'axe optique par le moyen d'anneaux de lumière polarisée, j'ai placé une lentille à court foyer à sa distance focale de la première surface, et dans une telle position que la partie centrale du faisceau dût, en pénétrant dans le cristal, suivre sensiblement l'axe ombilical intérieur. Alors regardant

à travers le cristal la lumière d'une lampe placée à une grande distance, j'ai observé dans la direction attendue un point plus lumineux que l'espace qui l'entourait immédiatement et autour quelque chose de ressemblant à la radiation d'une étoile. Craignant que cette singulière apparence pût provenir de quelque imperfection dans le cristal, j'ai transmis la lumière de la même manière à travers plusieurs différentes parties de la substance, et j'ai toujours obtenu le même résultat. La connexion du phénomène avec les axes optiques fut prouvée par le système d'anneaux qui apparaissaient dans la même direction quand la lumière était examinée avec une plaque polarisante.

Ce résultat est de quelque intérêt en lui-même, indépendamment de sa connexion avec la théorie. Il a été supposé jusqu'ici que la seule méthode de déterminer expérimentalement la direction des axes optiques dans la plupart des substances bi-réfringentes, consistait à observer le système d'anneaux colorés qui apparaissent autour d'eux quand le rayon incident et le rayon émergent sont polarisés. Ici, cependant, nous trouvons que de la lumière ordinaire ou non polarisée subit de telles modifications dans le voisinage d'un des axes optiques; que la direction apparente de cet axe peut être déterminée tout d'un coup et de la manière la plus simple. (Ce fait est ici mentionné plutôt comme un objet de curiosité que comme capable d'être de quelque valeur pratique dans la détermination des élémens optiques des cristaux. Il faut observer cependant que la direction ainsi déterminée est celle de la normale à la section circulaire de l'ellipsoïde de la théorie de Fresnel, tandis que les

anneaux [il y a de fortes raisons de le croire] sont relatifs aux normales aux sections circulaires de la surface d'élasticité.)

Mais pour examiner le cône émergent, il était nécessaire d'exclure la lumière qui passait à travers le cristal dans toute autre direction que celle de l'axe optique. Pour cela, une plaque mince de métal ayant une petite ouverture fut placée sur la surface du cristal près de l'œil, et la position de l'ouverture tellement ajustée que la ligne qui la joignait avec le point lumineux sur la première surface fut, aussi près que possible, dans la direction du rayon ombilical. L'ajustement exact de cette direction fut fait par des essais successifs. Le phénomène qui se présentait de lui-même quand la disposition était parfaite était à un haut degré curieux. On remarquait d'abord un cercle lumineux avec un petit espace obscur au centre, et dans cet espace central obscur et circulaire, deux points brillans séparés par une ligne obscure étroite et bien définie. Ces apparences sont représentées dans les figures *a* et *b*. Quand l'ouverture de la plaque était légèrement déplacée, le phénomène changeait rapidement, prenant successivement les formes représentées figure *c*, *d*, *e*. Dans le premier degré de changement, l'espace obscur central s'élargissait beaucoup, et un double cône apparaissait au centre. Le cercle était réduit à environ un quadrant, et était séparé par un intervalle obscur du double cercle sus-mentionné. Cela est représenté figure *c*. Le cône éloigné disparaissait ensuite, et l'arc de cercle diminuait comme figure *d*; et si l'inclinaison du rayon réfracté sur l'axe ombilical croissait davantage, ces deux surfaces lumineuses se changeaient

graduellement dans les deux pinceaux, dans lesquels un seul rayon se divise en traversant le cristal dans toute autre direction. Ce changement est représenté par la figure *e*.

De semblables observations furent faites sans lentille, en portant la flamme de la lampe près de la première surface du cristal et formant le cône convergent en couvrant cette surface pareillement avec une plaque mince de métal, percée d'une petite ouverture. Dans ce cas, la ligne dirigée vers l'ouverture était ajustée comme ci-dessus, et le phénomène eut lieu comme dans le premier cas; les rayons qui passaient suivant cette ligne dans le cristal formaient un cône divergent à l'émergence.

Dans toutes ces expériences, les rayons émergens furent reçus directement par l'œil placé près de l'ouverture sur la seconde surface. Il était évidemment à désirer cependant de les recevoir sur un écran et d'observer ainsi la section du cône à différentes distances de son sommet. Après quelques épreuves, j'ai obtenu cet effet avec la lumière solaire, la lumière d'une lampe étant trop faible pour cet objet. Le cône émergent étant disposé de manière à tomber sur un écran de verre dépoli, j'ai été à même d'observer les sections à différentes distances, et en même temps avec tous les avantages de leur agrandissement. La lumière était encore suffisamment brillante et les apparences distinctes quand le diamètre de la section était de deux pouces.

En examinant le cône émergent avec une plaque de tourmaline, je fus surpris d'observer qu'un seul rayon de la section circulaire (cette section n'était pas mathématiquement circulaire, mais bien une courbe dans le

fait du quatrième ordre) s'évanouissait dans une position donnée de l'axe de la tourmaline, et que le rayon qui disparaissait tournait de 360°, quand la tourmaline tournait seulement de 180°. De là il résultait que tous les rayons du cône étaient polarisés dans des plans différens.

En examinant ce curieux phénomène plus attentivement, j'ai découvert cette loi remarquable : *que l'angle entre les plans de polarisation de chaque couple de rayons du cône est la moitié de l'angle compris entre les plans contenant ces rayons et passant par l'axe.*

M'étant assuré sensiblement par l'expérience de la vérité de cette loi, je fus naturellement conduit à rechercher si elle s'accordait avec la théorie ; et examinant la théorie de Fresnel, je fus heureux de trouver qu'elle conduisait au même résultat.

D'après la règle connue, le plan de polarisation de chaque rayon du cône émergent doit couper en deux parties égales l'angle compris entre les plans passant par la normale correspondant au point de la surface de l'onde et les deux axes. Maintenant, on peut reconnaître aisément que les normales à l'onde, à l'ombilic, entourent un des axes optiques, et sont inclinées autour de lui suivant de petits angles ; car la tangente de l'angle que les normales au cercle et à l'ellipse dans le plan des xz font l'une avec l'autre est $\frac{\sqrt{a^2 - b^2}\sqrt{b^2 - c^2}}{ac}$, et on peut voir aisément que la tangente de l'angle que l'axe optique fait avec la normale au cercle, ou le rayon ombilical, est $\frac{\sqrt{a^2 - b^2}\sqrt{b^2 - c^2}}{b^2 + ac}$; or cette dernière valeur est la moitié de la précédente, puisque $b^2 = ac$ à peu près,

et conséquemment l'axe optique coupe presque en deux parties égales l'angle compris entre les normales extrêmes dans le plan des xz. De là, si A et B sont les intersections des deux axes optiques avec la sphère dont le centre est à l'ombilic, et N l'intersection d'une des normales à ce point avec la même surface, l'angle NAC passe par toutes les valeurs entre o et 360°, l'arc NA étant toujours très petit; soit NAC $= \alpha$, NPC $= \omega$, NP étant l'arc qui coupe en deux l'angle N, alors dans le triangle APN nous aurons :

$$\text{Cos}\,\omega = \cos AN \sin\alpha \sin\tfrac{1}{2}N + \cos\alpha \cos\tfrac{1}{2}N.$$

Or, puisque AN est très petit, cos AN $= 1$, et

$$\text{Cos}\,\omega = \cos(\alpha - \tfrac{1}{2}N),\ \omega = \alpha - \tfrac{1}{2}N \text{ à peu près.}$$

Mais quand un côté du triangle sphérique est très petit relativement aux deux autres, les angles adjacens sont ensemble presque égaux à 180°, conséquemment

$$N = \alpha, \text{ et } \omega = \tfrac{1}{2}\alpha \text{ à très peu près.}$$

De là, il résulte que l'angle que le plan de polarisation d'un rayon fait avec le plan des axes optiques est la moitié de l'angle que le plan passant par la normale, et l'axe voisin fait avec le même plan; mais ce dernier angle, comme on peut voir aisément, est presque le même que celui que le plan passant par le rayon émergent et l'axe du cône fait avec le plan des axes optiques. Conséquemment, l'angle que le plan de polarisation d'un rayon du cône émergent fait avec le plan des axes optiques, est la moitié de celui que le plan contenant ce rayon et l'axe du cône forme avec le même plan.

Les phénomènes généraux étant observés, il restait à examiner la grandeur et la position du cône émergent, et à comparer les résultats de l'observation avec ceux fournis par la théorie. Pour cela, j'ai regardé l'ouverture faite dans la seconde plaque à travers une petite lunette qui se mouvait dans un plan presque perpendiculaire à l'axe du cône émergent; et en notant les points auxquels la lumière manquait, j'ai obtenu la grandeur de la section du cône faite par ce plan. La distance de cette section au cristal étant alors mesurée, l'angle du cône fut obtenu par la trigonométrie, et fut trouvé être de près de 6°. Je plaçai la flamme d'une bougie au centre de la section, et ôtant la plaque de la seconde surface du cristal, je cherchai la direction du rayon réfléchi à cette surface. Un marque bien définie fut alors placée sur cette ligne à une distance considérable, et l'angle entre le centre de la flamme et la marque mesuré par un sextant dont le centre était exactement à la place du cristal. Cet angle fut trouvé être de 31° 56′, et conséquemment l'angle d'émergence correspondant au rayon central du cône était 15° 58′.

Maintenant, comparons ces résultats avec ceux de la théorie. C'est un principe bien connu de la théorie des ondes que la direction d'un rayon incident ou émergent d'un cristal et la normale à la surface de l'onde sont toujours dans un même plan perpendiculaire à la surface d'incidence ou d'émergence, et que les angles que ces deux lignes font avec la perpendiculaire à la surface sont unies par la loi connue des sinus; l'indice de réfraction étant inversement proportionnel à la vitesse de l'onde ou à la perpendiculaire au plan tangent. Maintenant à

l'ombilic il y a un nombre infini de normales à l'onde, et conséquemment un nombre infini de rayons émergens. Parmi eux, les deux rayons situés dans le plan des axes optiques font le plus grand angle, et leurs directions sont déterminées par celles des normales au cercle et à l'ellipse qui constituent la section de la surface de l'onde dans ce plan. Si alors ρ' et ρ'' désignent les angles d'émergence de ces rayons, i l'angle que la normale au cercle fait avec la perpendiculaire à la surface, α celui compris entre les normales à l'ellipse et au cercle, et p la perpendiculaire abaissée du centre sur le plan tangent à l'ellipse à l'ombilic, nous aurons :

$$\sin \rho' = \frac{1}{b} \sin i, \quad \sin \rho'' = \frac{1}{p} \sin (i - \alpha),$$

dans ces équations :

$$\frac{1}{p} = \frac{\sqrt{a^2 + c^2 - b^2}}{ac}, \quad \operatorname{tang} \alpha = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}\sqrt{b^2 - c^2}}{ac}.$$

Maintenant dans l'arragonite, d'après les expériences de M. Rudberg :

$$\frac{1}{a} = 1{,}5326, \quad \frac{1}{b} = 1{,}6863, \quad \frac{1}{c} = 1{,}6908;$$

et substituant ces valeurs, on trouve :

$$\frac{1}{p} = 1{,}68708, \quad \alpha = 1^\circ\, 44'\, 48''.$$

Ces valeurs étant introduites dans les deux premières équations, ρ' et ρ'' seront déterminées pour chaque surface donnée d'émergence. De cette manière, M. le professeur

Hamilton a trouvé que quand $i = 0$, ou si la surface d'émergence est perpendiculaire au rayon de l'ombilic, $\rho' = 0$, $\rho'' = 2^\circ\ 56'\ 51''$; et quand $i = 9^\circ\ 56'\ 27''$, ou si la surface d'émergence est perpendiculaire à la ligne qui coupe en deux l'angle des axes optiques, $\rho' = 16^\circ\ 55'\ 27''$, $\rho'' = 13^\circ\ 54'\ 49''$. D'après cela, la différence de ces angles $\rho' - \rho''$, qui est le plus grand angle du cône émergent, est dans le premier cas $2^\circ\ 56'\ 51''$ (il est aisé de voir que le sinus de l'angle du cône, dans ce cas, est généralement exprimé par la formule $\frac{\sqrt{a^2 - b^2}\sqrt{b^2 - c^2}}{a\,b\,c}$), et dans le dernier $3^\circ\ 0'\ 38''$; la demi-somme des angles ρ' et ρ'' qui est l'angle d'émergence correspondant à l'axe du cône, est $15^\circ\ 25'\ 8''$.

Comparant ces résultats avec ceux de l'observation, on verra qu'ils concordent à très peu près quant à ce qui concerne l'angle d'émergence, la différence étant seulement de $33'$, tandis que l'angle du cône déterminé par l'expérience est environ double de celui fourni par le calcul.

J'ai pareillement mesuré l'angle du cône en traçant le contour de la section sur un écran de verre dépoli quand la lumière solaire fut substituée à celle de la lampe. Le diamètre moyen de cette section étant alors mesuré avec soin, ainsi que la distance de l'écran à l'ouverture, l'angle s'ensuivait. Ces mesures ont donné pour valeur de cet angle $6^\circ\ 24'$, $5^\circ\ 56'$, $6^\circ\ 22'$, respectivement; dont la moyenne $6^\circ\ 14$, comme la première mesure diffère très peu du double de l'angle calculé.

Le résultat de l'observation paraît ainsi différent de celui de la théorie dans deux particularités importantes.

D'abord le rayon émergent apparaît sous la forme d'un cône solide, au lieu d'une surface conique ; et en second lieu, la grandeur de ce cône est double de la grandeur attendue. Concevant que ces différences pouvaient être dues aux rayons inclinés à l'ombilic sous de petits angles, et qui passent sur le bord de l'ouverture, pour m'en assurer, j'ai étudié les effets d'ouvertures de différentes grandeurs.

J'ai trouvé effectivement que, quand l'ouverture était considérable, comme celle formée par une grosse aiguille, deux cercles concentriques étaient vus autour de l'axe desquels l'intérieur avait environ un éclat double de l'anneau extérieur. Et il était à remarquer que la lumière du cercle intérieur était dépolarisée, tandis que celle de l'anneau extérieur était polarisée conformément à la loi déjà citée. Avec des ouvertures de plus en plus petites, le cercle intérieur se contractait, l'extérieur conservait sensiblement la même largeur ; jusqu'à ce que le premier se réduisît à un point au centre d'un cercle plus pâle. Quand l'ouverture était encore plus diminuée, un espace obscur naissait au centre, augmentant lorsque l'ouverture décroissait ; jusqu'à ce qu'enfin, avec une très petite ouverture, la grandeur de l'espace central atteignît environ les $\frac{3}{4}$ du diamètre entier.

Le phénomène, dans ces différens cas, prend les formes représentées par les fig. *f* et *g*. La fig. *h* représente l'apparence de la section, quand la ligne menée de l'ouverture au point lumineux était légèrement inclinée au rayon ombilical.

Il est aisé de se rendre compte de ces diverses apparences. Quand l'ouverture *m n* (fig. 3) est considérable,

les rayons *c m*, *c n*, arrivant à sa circonférence d'un point de la première surface, seront sensiblement inclinés sur le rayon ombilical *c o* mené du point de la première surface au centre de l'ouverture. Conséquemment les rayons réfractés intérieurs *m q*, *n r*, comme les extérieurs *m p*, *n s*, seront inclinés vers le dehors ; et il est évident qu'il y aura un espace brillant, limité par les lignes *m q*, *n r*, chaque point de cet espace étant éclairé par un rayon intérieur et un extérieur. La lumière, dans cet espace, sera donc double en intensité de celle de l'espace environnant ; et comme les rayons qui se combinent pour la former, sont polarisés à angle droit, cette lumière ne sera pas polarisée. Quand l'ouverture est diminuée, l'inclinaison des rayons *m q*, *n r*, l'un sur l'autre, diminue jusqu'au parallélisme, et la lumière centrale se contracte en un point ; c'est le cas de la fig. 4. Quand l'ouverture est encore plus petite, les rayons *mq*, *nr*, sont inclinés en sens contraire, et se croisent (fig. 5). Il est évident qu'au delà du point d'intersection, il y aura un espace obscur qui ne sera éclairé par aucun rayon ; et comme dans l'anneau extérieur, il n'y a pas réunion de rayons polarisés en sens contraire, toute la lumière sera polarisée, suivant la loi exposée. Avec une ouverture encore plus petite, les rayons *mq*, *nr*, approchent du parallélisme avec les extérieurs *ns*, *mp* ; et l'espace obscur central s'élargit, et approche d'être égal avec l'extérieur, limite du cône. Ainsi, les anneaux de lumière dans chaque section, diminuent indéfiniment en largeur, et le cône approche d'une surface mathématique.

Maintenant, si nous supposons que la divergence des deux rayons réfractés dans ce plan, et qui correspondent

à *cm*, *co*, *cn*, est la même, comme cela doit être à peu près, il s'ensuivra que l'angle du vrai cône, qui provient du simple rayon *co*, est la moitié de la somme des angles des surfaces extérieures et intérieures du cône annulaire; et que quand un cercle brillant apparaît au centre, comme dans le cas d'une grande ouverture, l'espace obscur doit être considéré comme négatif, et le véritable angle est la moitié de la différence des angles observés.

De là il suit que, quand l'espace brillant central est réduit à un point, le véritable angle est justement la moitié de celui observé. Maintenant ce cas était presque celui des expériences dans lesquelles les mesures furent prises; conséquemment l'angle corrigé, déduit de ces mesures, coïncide à peu près avec celui assigné par la théorie.

Deux autres mesures, prises depuis en ayant plus en vue cette correction, ont donné : 1° Distance de l'écran à l'ouverture sur la seconde surface du cristal = 19,3 demi-pouces. Diamètre moyen de la section du cône extérieur = 1,27. Diamètre moyen de l'intérieur = 0,55. D'où angle corrigé du cône 2° 44′. 2° Distance de l'écran = 11,9. Diamètre de la section extérieure = 0,93. *Idem* de l'intérieure 0,41. Angle du cône 3° 14′.

La moyenne de ces deux mesures est 2° 59′.

Puisque le rayon ombilical, dans le cristal, correspond à un cône de rayons émergens, il est évident qu'il doit y avoir un cône convergent de rayons incidens sur la première surface égal à celui qui diverge de la seconde. Pour déterminer sa grandeur, j'ai placé une espèce de micromètre grossier, consistant en deux plaques métalliques mobiles, immédiatement devant la lentille;

et j'ai rapproché les plaques jusqu'à ce qu'en regardant à travers l'ouverture sur la seconde surface, je les visse toucher la circonférence de la section annulaire. Les diamètres des circonférences intérieures et extérieures de cette section, à la distance de la lentille, étant ainsi déterminés, et la distance focale de cette lentille étant aussi mesurée, l'angle corrigé du cône en fut déduit. La moyenne de trois mesures prises de cette manière donna pour cet angle 3° 47′. Mais la méthode par laquelle ce dernier résultat fut obtenu, ne paraît pas susceptible d'une grande exactitude.

Avant de quitter cette partie du sujet, j'observe que le phénomène peut être varié d'une manière intéressante, en substituant une ouverture linéaire, étroite, à l'ouverture circulaire de la plaque qui recouvre la première surface du cristal, quand cette surface est tout près de la lampe. L'ouverture linéaire doit être alors fixée de manière que le plan passant par son axe et par l'ouverture de la seconde plaque voisine de l'œil, soit le plan des axes optiques. Dans ce cas, d'après la théorie reçue, tous les rayons transmis à travers les deux ouvertures, seraient réfractés doublement dans le plan des axes optiques ; de telle sorte qu'aucune partie de la ligne n'apparaîtrait élargie en regardant à travers la seconde ouverture ; tandis que, d'après la belle conclusion déduite de la même théorie par M. Hamilton, le rayon ombilical devrait être réfracté dans chaque azimuth possible. J'ai trouvé, en effet, que la ligne lumineuse n'était pas dilatée, excepté dans la direction du rayon ombilical ; et que, dans le voisinage de cette direction, ces limites n'étaient plus linéaires, mais affectaient la forme d'une courbe ovale, fig. *i*.

Quand l'ouverture placée sur la surface voisine de l'œil, dans cette expérience, était très petite, les deux branches de la courbe étaient séparées par un intervalle obscur, considérable, et la ligne lumineuse se prolongeait dans cet espace obscur se terminant brusquement près de son centre. Cette apparence est représentée dans la fig. *k*. Quand la plaque voisine de l'œil était légèrement déplacée, de telle manière que le plan des axes optiques ne coïncidât plus avec celui des deux ouvertures, les courbes changeaient rapidement, conservant cependant dans tous les cas, la forme d'une *conchoïde*, dont le pôle était la projection de l'axe du cône émergent, et l'asymptote, la ligne sur la première surface (fig. *l*, *m*). Il est aisé de reconnaître que ces résultats sont d'accord avec la théorie.

La seconde espèce de réfraction conique, dont l'existence a été prévue par le professeur Hamilton, dépend du fait mathématique, que la surface de l'onde est touchée en une infinité de points constituant un cercle de contact, par un seul plan parallèle à une des sections circulaires de la surface d'élasticité. Elle se présente quand un seul rayon extérieur tombe sur un cristal à deux axes, de telle manière qu'un rayon réfracté puisse coïncider avec un axe optique. Quand cela a lieu, il y a un cône de rayons dans le cristal, déterminé par les lignes allant du centre de l'onde aux points de la circonférence du cercle de contact. L'angle du cône est égal à :

$$\text{arc}\left(\text{tang} = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}\,\sqrt{b^2 - c^2}}{b^2}\right)$$

et la valeur numérique dans le cas de l'arragonite est

1° 55′, en prenant les valeurs des trois indices déterminés pour le rayon E, par le professeur Rudberg.

Comme les rayons constituant ce cône se réfracteront à l'émergence, dans une direction parallèle au rayon incident, ils formeront un petit cylindre de rayons dans l'air. Ce cylindre semblera dans tous les cas extrêmement petit; car le diamètre de sa section faite par la surface d'émergence soutend un angle de 1° 55′ seulement, à une distance égale à l'épaisseur du cristal. De là il suit que les expériences requises pour constater son existence, sa mesure et sa grandeur, demandent plus de soin et de précision que celles déjà décrites. Le rayon incident était celui d'une lampe placée à distance; et pour réduire autant que possible la largeur du faisceau incident, il était contraint de passer à travers deux petites ouvertures; la première était pratiquée dans un écran placé près de la flamme, et la seconde dans une plaque mince de métal, sur la première face du cristal. Dans les circonstances ordinaires, il est évident que le rayon incident sera divisé en deux à travers le cristal, qui émergeront parallèles de la seconde surface. J'étais en état de distinguer ces deux rayons avec une lentille et en tournant lentement le cristal, de manière à faire varier graduellement l'incidence, j'ai enfin observé qu'il y avait une position dans laquelle les deux rayons changeaient leurs places relatives rapidement, pour un très léger changement de l'incidence, et paraissaient quelquefois tourner l'un autour de l'autre, quand l'incidence était ainsi modifiée. Étant convaincu que le rayon était alors très près de l'incidence décisive, j'ai changé la position du cristal, par rapport au rayon incident, très faible-

ment; et en mettant quelque soin dans cet ajustement, j'ai enfin vu les deux rayons s'étendre en un cercle continu, dont le diamètre était en apparence égal à leur premier intervalle.

Ce phénomène était extrêmement frappant. Il semblait pareil à un petit anneau d'or projeté sur un fond obscur; et le passage soudain et tout à fait magique de l'apparence de deux points lumineux à celle d'un anneau parfait, ne contribue pas peu à augmenter l'intérêt.

La lumière émergente, dans cette expérience, étant trop faible pour être reçue sur un écran, j'ai répété l'expérience avec la lumière du soleil, et j'ai reçu le cylindre émergent sur un morceau de papier argenté. Je ne trouvai aucune différence dans la grandeur des sections circulaires à différentes distances du cristal.

Quand l'ajustement était parfait, la lumière de l'anneau entier était blanche et d'une égale intensité partout. Mais, quand il y avait la plus légère déviation de la position exacte, deux quadrans opposés du cercle apparaissaient plus pâles que les deux autres, et les deux couples étaient de couleurs complémentaires. (Cette partie du phénomène paraît dépendre de la non-coïncidence des axes optiques pour les rayons de différentes couleurs). La lumière du cercle était polarisée, d'après la loi déjà observée dans l'autre cas de réfraction conique, et que le professeur Hamilton avait d'ailleurs déduite de la théorie.

J'ai mesuré l'angle d'incidence par une méthode semblable à celle déjà employée pour le rayon émergent, dans le premier cas; j'ai trouvé qu'il était 15° 40′. Cette détermination, pour beaucoup de raisons, est suscepti-

ble de plus de précision que l'autre, et il est probable qu'elle est très près de la vérité.

Pour comparer ce résultat à la théorie, il faut observer que l'axe optique est normal à la surface de l'onde, et qu'alors le rayon incident correspondant sera donné par la loi ordinaire du sinus, l'indice de réfraction étant l'indice moyen du cristal. Maintenant l'angle que la normale à la section circulaire de la surface d'élasticité, ou l'axe optique, fait avec l'axe des x ou la perpendiculaire à la surface, est égal à

$$\text{arc}\left(\text{tang} = \sqrt{\frac{b^2 - c^2}{a^2 - b^2}}\right)$$

et sa valeur numérique dans le cas de l'arragonite est 9° 1′. Nous aurons alors :

$$\text{Sin } i = 1{,}6863 . \text{ Sin } (9^\circ\, 1');$$

d'où $i = 15^\circ\, 19'$. La différence entre cet angle et l'angle observé est 21′.

Pour mesurer l'angle du cône, j'ai été contraint d'employer une méthode un peu indirecte, mais qui, je pense, est susceptible d'une grande exactitude. Comme l'ouverture sur la première surface du cristal peut avoir quelque grandeur physique, il est évident qu'au lieu d'un cône mathématique dans le cristal, il y aura dans tous les cas un cône de pinceaux cylindriques, superposés près du point de divergence. Maintenant, j'ai essayé un grand nombre d'ouvertures, jusqu'à ce que j'en trouvai une qui me donna des pinceaux cylindriques séparés à la seconde surface du cristal. Il est évident que, dans ce cas, l'intervalle entre les axes des cylindres à la surface d'émer-

gence, est justement égale au diamètre de l'un d'eux, ou au diamètre de l'ouverture. J'avais alors seulement à mesurer l'ouverture elle-même. Cela fut effectué à l'aide d'un micromètre divisé en $\frac{1}{500}$ de pouces, placé avec l'ouverture devant un microscope composé; et je l'ai trouvée de 0,016 de pouce. Tel était le diamètre de la section oblique du cône faite par la surface d'émergence; et le diamètre de la section circulaire à la même distance était (0,016 cos 9°), puisque l'axe du cône fait un angle de 9° avec la normale à la face du cristal. L'épaisseur du cristal était 0,49 de pouces; et l'épaisseur estimée dans la direction de l'axe du cône était $\frac{0.49}{\cos 9^\circ}$. D'où j'ai conclu par le calcul : 1° 50′ pour l'angle de ce cône, résultat qui ne diffère de celui de la théorie que de 5′ seulement.

Note sur quelques Appareils propres à simplifier la Démonstration des Phénomènes Electro-dynamiques;

Par Auguste Pinaud,

Professeur de physique à la Faculté des Sciences de Toulouse.

Les appareils nécessaires pour répéter les diverses expériences électro-dynamiques présentent un inconvénient qui, jusqu'à présent, a réduit à rien ou à fort peu de chose l'enseignement de l'électricité dynamique dans presque tous les colléges et même dans plusieurs

facultés de province. C'est leur prix très élevé qui est presque toujours au dessus des ressources de nos établissemens universitaires, généralement si pauvres en instrumens de physique. Aujourd'hui cependant l'électricité dynamique a pris un rang assez important dans la science pour que l'enseignement n'en soit plus négligé, même dans des cours élémentaires. Construire, à cet effet, des appareils simples et peu coûteux, dans lesquels un grand nombre d'auditeurs puisse à la fois saisir et suivre aisément la direction des courans électriques, et à l'aide desquels on puisse reproduire les expériences électro-dynamiques les plus importantes, tel est le problème que je me suis proposé de résoudre, et dont la solution m'a paru facile.

Jusqu'ici je ne connais que M. de la Rive, de Genève, qui ait eu l'idée de construire un appareil flottant propre à constater l'action attractive ou répulsive des aimans sur les courans mobiles, et en même temps l'action directrice que la terre exerce sur ces mêmes courans. C'est ce principe dont j'ai généralisé l'application dans les appareils que je vais décrire, appareils dont je me suis servi avec avantage dans le cours que je suis chargé de professer.

D'abord je me contente, pour pile, d'un seul couple de Wollaston, que je dispose comme la figure I le représente. Quand ce couple est plongé dans un vase plein d'eau acidulée, il est retenu sur les bords du vase par la traverse en bois TT′; alors on établit la communication entre les deux pôles par un conducteur métallique dont les extrémités plongent dans les godets *a* et *b*, où l'on a mis du mercure et où elles sont retenues par deux

bouchons en liége. On peut faire passer le courant soit à travers un simple fil métallique, soit à travers un multiplicateur circulaire ou rectangulaire; voilà pour les courans fixes. Je vais décrire maintenant les appareils dont je me sers pour rendre les courans mobiles; j'indiquerai ensuite rapidement leur usage.

Les figures II et III représentent des appareils destinés à flotter à la surface d'un bain d'eau acidulée. Un fil de cuivre plié en cercle ou en rectangle est soudé par les deux bouts à deux plaques, l'une en zinc, l'autre en cuivre, implantées dans un morceau de liége. Ces appareils ne diffèrent de celui de M. de la Rive qu'en ce que la plaque cuivre est contournée autour de la lame de zinc; par ce moyen le courant électrique qui traverse le fil de cuivre soudé aux deux métaux, a nécessairement une plus grande intensité.

Les appareils représentés dans les figures IV et V sont évidemment des courans astatiques. On pourrait encore leur donner d'autres formes. On doit avoir le soin d'envelopper d'un ruban de soie les parties du fil de cuivre qui se touchent dans leurs contours.

L'appareil figure VI se compose d'une colonne en zinc *z z'*, à laquelle est soudé un fil de cuivre *cz* surmonté d'une capsule où l'on met une goutte de mercure. Le fond de la capsule est garni d'un petit plan de verre. C'est sur ce plan que repose par la pointe d'acier *p* le fil de cuivre *d b a f* terminé inférieurement par un anneau du même métal. La colonne de zinc, et tout ce qu'elle porte, est plongée dans un vase en terre contenant de l'eau acidulée.

Enfin la figure VII représente un solénoïde flottant.

Si les fils de cuivre c, c' n'étaient pas assez forts pour supporter le poids de l'hélice dont les spires doivent être très serrées, on pourrait implanter dans la plaque de liége ll' deux petites fourchettes en bois f, f'; qui la maintiendraient dans la position horizontale qu'elle doit conserver.

Cette description, quoique rapide, me paraît suffisante pour faire concevoir la disposition très simple de ces petits instrumens, et pour mettre à même d'en construire de semblables. La direction des courans, indiquée par les flèches, est extrêmement facile à suivre. Voici maintenant un exposé sommaire des principales expériences que l'on peut faire avec ces appareils électro-dynamiques.

1° *Action des courans sur les courans.* En présentant le fil conjonctif de la figure I à l'un des appareils astatiques figures IV et V, on reconnaît aisément :

Que deux courans parallèles et de même sens s'attirent ;

Que deux courans parallèles et de sens contraires se repoussent ;

Que deux courans obliques s'attirent quand ils s'approchent ou s'écartent en même temps du sommet de l'angle ;

Et qu'ils se repoussent quand l'un des courans s'approche du sommet, tandis que l'autre s'en éloigne.

Pour la rotation continue des courans par les courans, on disposera sur les bords du vase de la figure VI un multiplicateur circulaire dont les fils seront en communication avec les pôles a et b de la pile figure I. Aussitôt le fil mobile $f\,a\,b\,d$, figure VI, prendra un mouvement

de rotation continue qui s'effectuera dans le sens du courant du multiplicateur.

2° *Action des courans sur les aimans.* Le couple de la première figure sera suffisant pour répéter les expériences d'Œrsted sur la direction des aimans par les courans; celles de l'aimantation du fer et de l'acier par le courant électrique; celles enfin qui sont relatives à la rotation continue des aimans par les courans.

3° *Action des aimans sur les courans.* Cette action est une de celles que l'on reproduit avec le plus de succès à l'aide des petits appareils flottans que je viens de décrire. On sait que M. Ampère a le premier considéré un barreau aimanté comme un assemblage de courans électriques moléculaires, contenu dans des plans parallèles perpendiculaires à l'axe magnétique de l'aimant. Pour répéter les expériences relatives à l'action des aimans sur les courans, et montrer comment elles s'accordent avec cette manière de voir, j'indique par des flèches sur un barreau aimanté, figure VIII, la direction des courans; puis je présente l'une des faces du barreau à l'un des appareils astatiques, figures IV et V. Si les courans sont dans le même sens et dans le fil conjonctif et dans la face du barreau la plus voisine, il y a attraction. S'ils vont en sens contraire, il y a répulsion.

Si au dessus du courant horizontal, figure V, on dispose un barreau aimanté dans une direction parallèle, le courant mobile tourne jusqu'à ce qu'il se soit mis en croix avec l'aimant, et que sa direction soit la même que celle des flèches dans la face du barreau la plus voisine de lui.

En présentant chacun des pôles de ce barreau au cen-

tre de l'un des appareils non astatiques, figures II et III, on obtient alternativement des attractions et des répulsions (c'est l'expérience de M. de la Rive).

Enfin, en disposant un barreau puissant, ou mieux un faisceau magnétique verticalement au dessus de la pointe *p* de l'appareil figure VI, on obtient une rotation continue d'orient en occident, ou d'occident en orient, suivant que le pôle austral de l'aimant est en bas ou en haut.

4° *Action de la terre sur les courans.* L'action directrice de la terre sur les courans mobiles se démontre à l'aide de l'appareil figure II ou III. Le courant se fixe toujours, après quelques oscillations, dans un plan perpendiculaire au méridien magnétique, et dans une direction telle que l'électricité aille de l'est à l'ouest en passant par la partie inférieure.

On peut donner à l'appareil de la figure VI assez de sensibilité pour qu'il tourne d'un mouvement continu sous l'influence du globe terrestre. Le courant dans le fil *apb* allant de la circonférence au centre, la rotation aura lieu de l'est à l'ouest par le midi.

5° *Solénoïdes.* Enfin, l'un des résultats les plus remarquables que j'ai obtenus au moyen des appareils flotteurs, est celui du solénoïde.

Le solénoïde flottant de la figure VII se dirige, comme un aimant, sous l'influence de la terre, dans le plan du méridien magnétique, de telle sorte que la droite des courans regarde le nord, et la gauche le sud. (On suppose que l'observateur, étendu dans le courant, tourne le dos à l'axe du cylindre électro-dynamique.)

En appelant alors pôle sud du solénoïde celui qui est

à droite, pôle nord celui qui est à gauche du courant, on reconnaît :

Que le pôle nord est attiré par le pôle austral d'un barreau aimanté et repoussé par le pôle boréal du même barreau ;

Que l'inverse a lieu pour le pôle sud du solénoïde.

Réciproquement si on fait communiquer les fils d'un *solénoïde à main* avec les pôles de la pile figure I, les pôles de ce solénoïde attirent les pôles contraires d'un aimant mobile, et repoussent les pôles de même nom.

En dernier lieu, si l'on présente les pôles du solénoïde à main à ceux du solénoïde flotteur, on reconnaît qu'il y a attraction entre les pôles de nom contraire, et répulsion entre les pôles de même nom.

Les expériences que je viens de rappeler constituent la partie fondamentale de la théorie des phénomènes électro-dynamiques. Les appareils très simples que je propose suffisent pour les reproduire avec succès. J'ai passé rapidement sur leur description, parce que ces expériences sont connues et qu'il est facile de suppléer à tous les développemens dans lesquels je n'ai pas cru devoir entrer.

Paris, 29 septembre 1834.

Mémoire sur les Vibrations lumineuses des milieux diaphanes ;

PAR G. LAMÉ,

Professeur de physique à l'École polytechnique.

Lu à l'Académie des Sciences le 22 Septembre 1834.

Dans le Mémoire que j'ai présenté à l'Académie des Sciences au mois d'avril dernier (1), je m'étais proposé de déduire les lois de l'équilibre du fluide éthéré dans l'intérieur des corps diaphanes de deux faits généraux et incontestables empruntés à la théorie physique de la lumière. Les conclusions de ce travail ont été que l'élasticité propre de l'éther varie proportionnellement à sa densité, et que les particules pondérables agissent sur la portion d'éther située aux lieux où les vibrations lumineuses peuvent se propager par une force répulsive dont l'intensité varie en raison inverse du carré de la distance. Ces conclusions sont des conséquences rigoureuses de ces deux faits : 1° qu'il existe dans la nature des corps diaphanes ; 2° et que les molécules de l'éther, lors des vibrations lumineuses, oscillent sur la surface même des ondes.

Avant d'essayer si ces lois permettent d'assigner complétement le rôle qui appartient au fluide éthéré dans la nature physique, il conviendra de les rapprocher de tous

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, mars 1834.

les faits principaux que présente la lumière seule. Si ce rapprochement n'offre rien de contradictoire, et surtout s'il peut conduire à une explication simple du petit nombre de phénomènes lumineux dont la cause est encore inconnue, il en résultera des preuves irrécusables de l'existence de l'éther et de la réalité des ondulations. Alors seulement il sera permis de chercher si la chaleur, l'électricité et les combinaisons chimiques ne seraient pas uniquement dues aux circonstances qui peuvent modifier l'équilibre et les mouvemens du fluide éthéré.

Tel est en quelque sorte le travail d'épreuves que je me suis proposé de continuer dans ce second Mémoire. Dans le premier, après avoir obtenu les équations différentielles de la lumière rapportées aux couches de l'éther, j'ai fait voir, en les intégrant d'une manière générale, que les faits de la dispersion et de la double réfraction pouvaient n'être que des conséquences très simples et en quelque sorte élémentaires de ces équations. Mais j'avais à définir complétement les mouvemens lumineux du fluide éthéré autour des particules pondérables : c'est cette définition pour ainsi dire toute géométrique que je vais exposer.

Je considère le cas d'une seule particule qui par son action sur l'éther ambiant l'aurait distribué autour d'elle en couches d'égale densité, sphériques et concentriques; et je suppose que des ondes d'une seule espèce de lumière aient mis ce système en vibration. Le mouvement le plus général que le fluide y puisse prendre n'est alors que la coexistence d'une infinité de mouvemens partiels dont voici la définition.

A chacun d'eux correspond dans le système sphérique

un axe particulier ; les molécules d'éther vibrent sur les couches d'égale densité parallèlement au plan de son équateur ; elles sont toujours toutes à la même époque de leur demi-vibration. Celles qui sont situées sur un même parallèle conservent leurs distances relatives, de telle sorte que le petit cercle qu'elles forment oscille pour ainsi dire tout d'une pièce, à la manière du régulateur d'une montre ; l'amplitude de cette oscillation varie avec la latitude ; elle est nulle au pôle, et pour un certain nombre de parallèles, véritables cercles nodaux qui partagent chaque couche sphérique en zônes vibrant séparément. Les cercles nodaux de toutes les couches forment des surfaces nodales dont le nombre diffère d'un mouvement partiel à l'autre.

Si l'on considère maintenant toutes les molécules situées sur un même rayon quelconque du système, elles sont toutes à la même époque de leur demi-vibration, mais les amplitudes de leurs oscillations sont différentes ; elles sont constamment nulles à de certaines distances du centre, d'où résultent des couches sphériques en repos, qui, jointes aux surfaces coniques nodales, découpent l'espace éthéré en concamérations ayant la forme de secteurs sphériques tronqués, et qui vibrent pour ainsi dire à l'unisson. L'épaisseur de ces concamérations, prise dans le sens du rayon, augmente avec la distance au centre ; elle dépend en outre du nombre des surfaces coniques nodales ; mais, quel que soit ce nombre, elle a toujours pour limite vers l'éther homogène la demi-longueur d'ondulation de l'espèce de lumière considérée.

Dans le mouvement partiel le plus simple, les molé-

cules de l'éther situées sur l'axe correspondant sont seules en repos, l'amplitude des oscillations des parallèles augmente, sur chaque couche, depuis le pôle jusqu'à l'équateur, où elle atteint son maximum. Pour le second mouvement, outre l'axe, l'équateur est un plan nodal. Dans le troisième, il y a une ligne droite et une surface conique nodales. L'équateur est, en outre, en repos pour le quatrième. Enfin, généralement, dans un mouvement de rang impair, l'équateur est le lieu des plus grandes oscillations, et le nombre des surfaces coniques nodales, y compris l'axe, s'obtient en ajoutant une unité à l'indice, et prenant la moitié de cette somme; tandis que, pour un mouvement de rang pair, le nombre des surfaces coniques nodales est égal à la moitié de l'indice, en comptant l'axe et l'équateur.

La coexistence de ces mouvemens partiels en nombre infini, pouvant tous avoir lieu autour d'axes différens, mais tous correspondant à la même durée de vibration, constitue le mouvement le plus complexe du système sphérique ébranlé par une seule lumière homogène. Enfin, si ce même système vibrait sous l'influence de la lumière blanche, son mouvement le plus général serait la superposition d'autant de mouvemens complexes, semblables au précédent, qu'il y a d'espèces de lumière.

Il y a, sans doute, de l'analogie entre cet ébranlement général de l'éther qui environne une particule pondérable et celui d'une lame ou d'une membrane tendue vibrant par communication; mais on remarquera ici une différence importante : pour chaque son particulier, la lame et la membrane ne semblent admettre qu'un seul

mode de division, tandis qu'à chaque espèce de lumière peuvent correspondre, dans l'éther du système d'une particule, une infinité de mouvemens partiels, tous isochrones, mais différant entre eux par le nombre des concamérations.

La définition géométrique que je viens de donner du mouvement vibratoire lumineux du système d'une particule, résulte de l'examen d'une classe d'intégrales particulières qui vérifient les équations différentielles de la lumière. J'ai dû faire usage des fonctions de coordonnées astronomiques que Laplace a introduites dans la mécanique céleste, et que M. Poisson a utilisées dans la solution de plusieurs questions de physique-mathématique. J'ai dû pareillement avoir recours au théorème de M. Sturm pour étudier une suite d'équations, dont les racines toutes réelles, incommensurables, et moindres que l'unité, représentent les cosinus des angles au centre des surfaces coniques nodales, correspondantes aux différens mouvemens partiels que j'ai définis.

Après avoir exposé les résultats d'une analyse rigoureuse, je crois pouvoir en déduire plusieurs conséquences, qui, quoique moins positives, me paraissent propres à éclaircir l'explication physique de certains phénomènes.

Si l'on conçoit une infinité de particules pondérables semblables à celle que j'ai considérée seule; qu'on suppose que les forces qu'elles exercent les unes sur les autres, combinées avec l'action qu'elles éprouvent de la part de l'éther environnant, les ait répandues uniformément dans l'espace, à des distances respectives incomparablement plus grandes que leurs diamètres de

figure; on aura constitué un milieu diaphane homogène, tel qu'il est permis de le concevoir dans l'état actuel de la science. L'éther compris dans ce milieu aura une densité à très peu près uniforme, et moindre que dans le vide pondérable; seulement, dans le voisinage de chaque particule il se trouvera distribué en couches sphériques de densités décroissantes.

Si l'on imagine maintenant que ce milieu soit limité par un plan, et qu'une suite indéfinie d'ondes de lumière homogène tombe obliquement sur ce plan, il en résultera des ondes réfractées, se propageant dans l'éther de densité uniforme, qui occupe la presque totalité de l'espace intérieur. Mais en même temps, le système de chaque particule du milieu entrera en vibration; les lignes nodales sphériques et coniques, correspondantes à chacun des mouvemens élémentaires, qui composent le mouvement intégral de chaque système, découperont l'espace éthéré en concamérations vibrant, pour ainsi dire, à l'unisson. Ces surfaces nodales devront offrir une sorte de continuité, en passant d'un système à l'autre, et la nécessité de cette fusion pourra même limiter le nombre des mouvemens vibratoires élémentaires coexistant.

Les particules pondérables deviendront ainsi comme autant de centres d'ébranlement, plus ou moins en retard les uns sur les autres; et en ne considérant que les ondes ayant ces centres pour origine, on pourra répéter sur elles, en toute rigueur, l'explication connue de la réflexion et de la réfraction dans l'hypothèse des ondulations.

Si le milieu est taillé en prisme, la dispersion résultera de ce théorème, démontré dans mon premier Mé-

moire, que les mouvemens vibratoires venant de l'éther homogène doivent éprouver des retards d'autant plus considérables, en pénétrant dans un milieu diaphane, que leurs longueurs d'ondulation initiales, ou dans le vide pondérable, sont plus courtes.

Mais, en outre, les ondes émergentes provenant des dernières particules du milieu vers la face de sortie, comme d'autant de centres d'ébranlement, séparés par des intervalles comparables aux longueurs d'ondulation des diverses espèces de lumière, devront produire sur le spectre des phénomènes de diffraction, et y tracer des lignes obscures et brillantes.

Si l'on considère qu'à une seule espèce de lumière peuvent correspondre, comme je l'ai démontré, une infinité de mouvemens élémentaires, et que, non seulement les particules qui limitent le prisme, mais aussi celles situées à une certaine profondeur, peuvent fournir des ondes émergentes; on concevra que ce genre de diffraction puisse être la cause réelle des nombreuses raies noires que Fraunhofer a découvertes dans le spectre solaire. Néanmoins ce n'est que par des recherches expérimentales, et en rapprochant les formules empiriques qu'elles fourniront des nombres déduits de la théorie, qu'on pourra reconnaître si l'explication que je viens d'indiquer rend réellement compte de ce singulier phénomène. Il résulterait de ces épreuves, si elles réussissaient, une détermination exacte des intervalles qui séparent les particules pondérables dans les milieux diaphanes, lesquels seraient du même ordre de grandeur que les longueurs d'ondulation des diverses espèces de lumière.

Il est un autre genre de vérification auquel il convient de soumettre la théorie que j'expose : si le genre de mouvement que j'ai défini existe réellement dans la nature, il doit être possible de réaliser un ensemble de circonstances, tel que les surfaces coniques nodales des systèmes sphériques d'un milieu diaphane, puissent tracer des lignes obscures sur un écran éloigné, recevant les ondes réfléchies par ce milieu. La réussite de cette dernière épreuve conduirait ainsi à la découverte d'un phénomène nouveau, et prouverait, en même temps, la réalité de la théorie qui l'aurait indiqué.

Les résultats auxquels j'ai été conduit, si l'expérience vient à les appuyer par quelque vérification importante, ne constitueront pas une nouvelle théorie de la lumière, mais formeront un complément essentiel de la théorie des ondulations, telle que Fresnel l'a laissée. Ils définissent d'une manière complète les mouvemens vibratoires lumineux des particules pondérables, et conduisent à ce résultat singulier, que, sous l'influence d'une seule espèce de lumière, l'éther qui environne ces particules, peut se subdiviser en une infinité de systèmes de concamérations différens, mais dont les mouvemens sont isochrones; ou, en d'autres termes, qu'à une même longueur d'ondulation dans l'éther homogène, peuvent correspondre dans l'intérieur des corps diaphanes une infinité de longueurs d'ondulations différentes, liées chacune à un mode de division particulier.

Il m'a semblé que ces conséquences mathématiques de la théorie des ondes n'étaient pas indignes de fixer l'attention des physiciens, aujourd'hui qu'une multitude de faits conduisent à soupçonner que, même les

phénomènes de la chaleur rayonnante, et ceux de l'électricité dynamique, pourraient n'être dus qu'à des mouvemens ondulatoires particuliers du fluide éthéré.

Sur une Production artificielle de Cristaux de Feldspath;

Extrait d'une lettre de M. Kersten à M. E. Mitscherlich.

Poggendorf Ann., v. 33, n° 21 et 22.

Je me permets de vous adresser quelques très beaux cristaux de feldspath prismatique, dont on peut parfaitement déterminer la forme. Ils vous intéresseront, parce que vous avez fait des recherches sur la préparation artificielle des minéraux. Ces cristaux ont été trouvés dans l'usine de *Sangerhausen*, à la fin d'une campagne d'un fourneau dans lequel on avait fondu des minerais et des schistes bitumineux de cuivre après les avoir grillés. Ils étaient dans des crasses de zinc adhérentes aux parois intérieures du fourneau.

Je vous fais part dans ce qui suit de quelques expériences que j'ai faites sur ces cristaux. Elles ne sont pas complètes, parce que j'ai eu trop peu de matière à ma disposition; mais vous les compléterez certainement en vous occupant des cristaux ci-joints.

Leur cassure est conchoïde et leur surface en partie lisse, en partie rayée verticalement. Les cristaux ont l'éclat du verre et une couleur rose-pâle tirant sur le

violet. Ils sont transparens, rudes, et possèdent la dureté du feldspath (c'est 6 d'après Mohs); leur poudre est d'un blanc sale. Je n'ai point déterminé leur densité, dans la crainte qu'elle ne fût rendue inexacte par la quantité de charbon qui se trouvait intimement mêlée dans leur masse; et ce n'est que dans le cours de leur analyse que j'ai trouvé un moyen de les purifier entièrement; c'était en les faisant chauffer avec du nitrate d'ammoniaque.

Ces cristaux chauffés dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités, ne donnent point d'eau; ils n'éprouvent d'autre changement que de devenir un peu plus pâles.

Fortement chauffés au chalumeau entre les pinces de platine, leur couleur pâlit un peu, et leurs arêtes s'arrondissent; mais il faut le feu le plus violent. La coloration de la flamme n'offre rien de remarquable.

Dans le borax, les cristaux ne se fondent que très lentement et donnent un verre incolore, tant qu'il est chaud, mais qui prend une teinte violette après le refroidissement. La fusion se fait tranquillement et sans effervescence.

Le phosphate de soude ne les attaque que faiblement. Après qu'on a soufflé long-temps, il reste un squelette de silice de la forme du fragment du cristal qu'on a employé. Il n'y a de coloration ni à chaud ni à froid. Seulement l'essai devient trouble en se refroidissant.

La soude, quoique difficilement, finit par dissoudre complétement la poudre des cristaux en un verre transparent très bouillonné. En fondant de cette poudre sur une lame de platine, on reconnaît une trace de manga-

nèse ; en ajoutant à la masse en fusion une petite quantité de salpêtre, l'essai tout à fait froid paraît coloré légèrement en bleu de turquoise. Les acides nitrique et hydrochlorique à l'aide de la chaleur n'attaquent point les cristaux réduits en poudre fine. L'acide, après avoir été laissé long-temps en contact avec cette poudre, a été évaporé dans une capsule de platine, et n'a pas laissé de résidu sensible.

Ayant à ma disposition trop peu de cristaux pour en faire une analyse quantitative complète, je me suis borné à constater par les analyses suivantes, l'identité de ce produit artificiel avec le feldspath naturel.

Un demi-gramme de poudre de cristaux a été mêlé avec trois grammes de nitrate de baryte également en poudre, et le tout calciné dans un creuset d'argent placé lui-même dans un creuset d'argile. D'abord la masse s'est beaucoup boursoufflée. Lorsqu'elle a été refroidie, on l'a humectée avec de l'eau, puis sursaturée d'acide hydrochlorique, évaporée jusqu'à siccité et reprise par de l'eau non acidifiée. Par ce moyen on a séparé la silice, qui a été fondue en un globule avec de la soude ; on l'a dissoute entièrement dans une dissolution concentrée de carbonate de soude, avec laquelle elle a formé une gelée. Avec de l'acide sulfurique faible on a précipité la baryte contenue dans les eaux séparées de la silice ; puis on a ajouté de nouveau carbonate de soude dans la liqueur, et filtré le précipité. Celui-ci humecté et calciné avec un peu de solution de cobalt, s'est coloré en bleu ; ce qui a prouvé la présence de l'alumine.

On a évaporé la liqueur filtrée, calciné le résidu, etc. La liqueur a donné avec le chloride de platine un pré-

cipité jaune de chloride de platine et de potassium, ce qui annonce la présence de la potasse.

Ces recherches ont donc eu pour résultat de faire voir que les cristaux analysés renferment de la silice, de l'alumine et de la potasse, c'est-à-dire les élémens du feldspath. Il y avait aussi des traces insignifiantes d'oxide de manganèse et de chaux.

Comme le travail de la fonte du cuivre se fait avec du charbon de bois, et qu'on l'emploie aussi dans la confection de la sole, c'est de lui probablement que provient la potasse.

Freyberg, 11 octobre 1834.

J'ai fait de vains efforts avant et après ces recherches, soit en fondant du feldspath, soit en fondant un mélange de ses parties constituantes, pour l'obtenir en cristaux; j'ai toujours eu une masse vitreuse sans aucune trace de texture cristalline. J'en ai fondu plusieurs livres dans un fourneau de forge et l'ai laissé refroidir lentement; une autre fois, M. von Dechen, membre du conseil supérieur des mines, a eu la bonté d'envoyer du feldspath en Silésie, pour le faire fondre dans les fourneaux à zinc où on l'a laissé refroidir lentement pendant plusieurs jours. J'ai renoncé à obtenir en cristaux, par nos procédés ordinaires, les minéraux qui contiennent de l'alumine et de la potasse, parce que ces combinaisons avant de se fondre, passent de l'état solide à un état pâteux, comme on sait que cela arrive pour le verre. On peut même tirer le feldspath fondu en fils déliés, ainsi qu'on en trouve

quelquefois dans le trachyte au Mont-Dore, par exemple. Parmi les minéraux qui contiennent de l'alumine, je n'ai jusqu'à présent pu obtenir que l'idocrase et le grenat, encore n'ai-je obtenu que le premier de ces minéraux en cristaux satisfaisans. Les cristaux que M. Kersten m'a envoyés, présentent les faces primitives d'un prisme oblique, dont les angles latéraux aigus sont tronqués. On voit évidemment un clivage suivant ces surfaces de troncature et les surfaces terminales, qui, autant que j'ai pu le juger par des mesures, forment entre elles un angle de 90°. La production artificielle du feldspath résout sans contredit le problème le plus difficile de la préparation artificielle des minéraux qui ont de l'importance dans l'histoire de la surface du globe; il est à croire que bientôt on pourra en obtenir à volonté.

MITSCHERLICH.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	756,58	+ 9,4	70	758,45	+17,0	60	757,66	+19,2	48	758,48	+11,2	52	+19,2	+ 5,1	Beau.	N. E.
2	758,86	+10,4	76	758,30	+19,3	62	757,24	+20,9	37	758,54	+11,0	65	+20,9	+ 5,8	Beau.	N. E.
3	760,90	+10,7	76	760,60	+18,0	54	760,34	+21,2	38	760,85	+12,4	68	+21,2	+ 5,4	Beau.	N. E.
4	762,17	+13,0	64	761,64	+20,0	50	760,82	+22,8	38	761,37	+13,8	75	+22,8	+ 6,6	Beau.	E.
5	763,00	+14,9	76	762,75	+22,8	60	761,58	+24,8	60	763,20	+16,6	76	+24,8	+ 8,0	Légers nuages.	E.
6	764,25	+13,8	68	763,43	+22,2	60	762,26	+23,8	50	762,63	+19,6	75	+23,8	+ 8,8	Beau.	S. E.
7	762,43	+15 8	66	761,76	+23,0	56	761,28	+23,2	50	762,70	+15,7	68	+23,2	+ 9.0	Nuages à l'horizon.	E.
8	763,08	+12,4	80	762,22	+18,2	60	760,62	+24,2	50	759,86	+20,8	68	+24,2	+10,1	Beau.	O.
9	758,56	+17,0	78	757,34	+22,4	53	756,18	+23,6	42	755,76	+14,9	65	+23,6	+10,4	Nuages clairs.	S. E.
10	754,73	+15,2	95	754,70	+15,2	94	754,36	+17,8	80	755,70	+14,6	91	+17,8	+14,2	Pluie fine.	S.
11	756,70	+14,6	92	756,60	+14,1	85	755,64	+15,6	84	756,00	+14,6	92	+15,6	+13,4	Couvert.	N. E.
12	757,57	+12,8	95	758,45	+14,0	86	758,78	+16,2	81	760,76	+13,0	92	+16,2	+12,4	Couvert, brouillard.	N.
13	760,68	+ 8,8	96	759,73	+13,5	78	757,88	+17,0	78	755,86	+15,6	94	+17,0	+ 7,8	Beau.	N. E.
14	754,16	+13,4	90	752,98	+20,0	66	751 68	+21,4	62	752,35	+14,6	90	+21,4	+11,8	Nuageux.	S. faible.
15	751,95	+15,0	82	752,84	+15,0	66	752,56	+14,4	48	752,45	+10,0	80	+15,4	+10,0	Très nuageux.	O.
16	753,30	+11,2	86	752,25	+15,6	54	750,16	+15,0	50	745,90	+13,0	92	+15,6	+ 7,4	Nuageux.	S. O.
17	743,00	+15,0	64	743,20	+10,5	90	743,92	+ 9,2	96	747,87	+10,0	76	+15,0	+ 9,2	Pluie fine.	O. fort.
18	749,90	+ 8,4	90	749,83	+10 3	70	750,60	+10,6	55	755,40	+ 8,2	58	+10,6	+ 7,8	Pluie et gresil.	O.
19	760,85	+ 8,2	80	760,47	+14,4	52	759,65	+13,2	47	758,97	+12,8	70	+14,4	+ 4,8	Nuageux.	O.
20	756,50	+ 8,6	78	756,45	+14,8	54	756,26	+17,4	50	756,94	+15,4	50	+17,4	+ 5,8	Légers nuages.	S.
21	759,50	+14,0	88	759,90	+16,4	58	760,10	+15,8	58	762,00	+10,2	92	+16,4	+10,2	Quelques éclaircies.	O.
22	761,72	+ 9,3	84	759,70	+10,4	60	756 97	+12,0	56	753,72	+12,0	91	+12,0	+ 8,0	Couvert.	S. O.
23	749,77	+13,2	90	748,74	+14,6	80	747,56	+14,4	70	748,06	+10,4	98	+14,6	+10,4	Couvert.	N. O. fort.
24	750,55	+ 6,2	54	750,74	+ 3,3	50	751,09	+ 6,3	40	752,40	+ 5,0	56	+ 6,3	+ 3,3	Neige.	N. O. fort.
25	756,74	+ 7,4	80	757,87	+ 8,8	76	758,18	+ 9,3	62	760,56	+ 7,0	75	+ 9,3	+ 6,0	Couvert.	O. N. O.
26	763,15	+ 6,2	75	763,80	+ 8,4	65	764,25	+ 8,0	54	767,56	+ 3,0	95	+ 8,4	+ 3,0	Très-nuageux.	N.
27	768,43	+ 3,8	88	767,53	+ 7,3	76	766,36	+ 9,3	74	767,53	+ 6,8	95	+ 9,3	+ 1,0	Couvert.	O.
28	768,04	+ 9,2	96	768,13	+10,6	97	768,22	+11,8	94	769,93	+10,6	97	+11,8	+ 7,2	Pluie fine.	N. O.
29	771,93	+ 9,8	80	772,00	+10,0	75	771,16	+10,0	62	771,12	+ 8,8	65	+10,0	+ 8,8	Couvert.	N. E.
30	769,60	+ 7,6	70	768,56	+10,0	60	767,10	+10,2	60	767,10	+ 3,0	80	+10,3	+ 3,0	Nuageux.	E.
31	766,85	+ 2,6	82	766,00	+ 8,4	72	764,70	+10,3	68	764,07	+ 4,6	94	+10,3	+ 1,3	Nuageux.	O. faible.
1	760,66	+13,3	75	760,12	+19,8	61	759,23	+22,1	49	759,91	+15,1	70	+22,1	+ 8,3	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	754,46	+11,6	85	754,28	+14,2	70	753,71	+15,0	65	754,25	+12,7	79	+15,9	+ 9,0	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 2,725
3	762,57	+ 8,1	81	762,09	+ 9,8	70	761,43	+10,6	63	762,19	+ 7,4	85	+10,8	+ 5,7	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse, 2,340
	759,27	+10,9	80	758,93	+14,5	67	758,23	+15,8	59	758,89	+11,6	78	+16,1	+ 7,6	Moyennes du mois, + 11,9.	

Recherches sur la Nature des Combinaisons décolorantes du Chlore ;

Par A. J. Balard.

Parmi les propriétés remarquables dont jouit le chlore, il en est une dont l'industrie a tiré parti bien peu de temps après sa découverte ; c'est l'action énergique qu'il exerce sur les matières colorantes. L'illustre Suédois à qui nous devons la connaissance de ce corps, avait déjà constaté la facilité avec laquelle il détruit les couleurs végétales ; mais ce qui n'avait été pour Schéele qu'une expérience intéressante, devint pour Berthollet la base d'un art nouveau. Berthollet eut l'heureuse idée d'appliquer au blanchîment des étoffes la propriété décolorante du chlore, et le succès qu'il obtint dans ses premiers essais surpassa bientôt ses espérances. C'était en effet jusqu'alors en étendant sur des prés les tissus de lin et de coton, et les exposant ainsi à des alternatives de chaud et de froid, d'humidité et de sécheresse, de lumière et d'obscurité, qu'on parvenait à les blanchir, parfaitement il est vrai, mais au bout d'un temps très long. On sent dès lors avec quel empressement dut être accueilli un nouveau procédé au moyen duquel le manufacturier pouvait produire en quelques heures ce qu'il n'obtenait auparavant qu'au bout de plusieurs mois. Aussi la nouvelle méthode de blanchîment, à laquelle la reconnaissance publique donna le nom de méthode berthollienne, fut bientôt

généralement adoptée, et le chlore passa ainsi du laboratoire du chimiste dans les ateliers des arts.

Ce fut d'abord le chlore gazeux et ensuite sa solution aqueuse que l'on employa pour blanchir les tissus; mais on ne tarda pas à reconnaître que l'odeur vive de cette substance et son action énergique sur les organes de la respiration étaient fort nuisibles à la santé des ouvriers chargés de ces travaux. En cherchant à les soustraire à ces exhalaisons fâcheuses, Berthollet s'aperçut que par l'addition d'un peu d'alcali, de chaux vive et même de carbonate de chaux ou de magnésie, on enlevait à la solution aqueuse de chlore son odeur pénétrante, sans altérer cependant son pouvoir décolorant. Cette observation importante le conduisit à une autre bien plus importante encore. Il constata que si, au lieu de dissoudre l'alcali dans une solution aqueuse de chlore, on fait au contraire traverser une dissolution alcaline par un courant de ce gaz, celle-ci en dissout une quantité beaucoup plus considérable que l'eau pure, et que le liquide possède aussi à un beaucoup plus haut degré le pouvoir décolorant.

Ces composés nouveaux, dans lesquels le chlore semblait en quelque sorte se dépouiller de ses propriétés nuisibles pour ne conserver que celles qui nous sont utiles, devinrent bientôt d'un emploi général dans l'art du blanchîment. Ce fut d'abord avec la solution qu'on les prépara, et comme les premiers essais furent exécutés en 1789 dans la manufacture de Javelle, on appela *eau de Javelle* le liquide nouveau dont l'industrie venait de s'enrichir. Mais en 1798, Georges Tennant et Knox de Glascow essayèrent de substituer à la potasse

qui ne peut conserver au chlore sa faculté de décoloration qu'autant qu'elle est étendue de beaucoup d'eau, la chaux hydratée qui forme au contraire un composé décolorant solide. Cette substitution fut généralement adoptée, et le nouveau composé, plus aisé à préparer et à conserver, d'un prix moindre et d'un transport plus facile, devint bientôt l'objet d'une fabrication et d'un commerce considérable sous le nom de *poudre de blanchîment*.

L'emploi de ces composés de chlore prit, en 1822, une nouvelle extension. Un pharmacien de Paris, M. Labarraque, constata à cette époque, par des essais nombreux, que ces combinaisons qui avaient rendu tant de services à l'art du blanchîment, pouvaient servir avec le même succès à la désinfection. Ses propres essais et les épreuves nouvelles que son exemple provoqua, mirent définitivement les combinaisons décolorantes du chlore au nombre des ressources les plus précieuses de l'hygiène.

On serait d'abord tenté de croire que la nature de ces composés, qui nous rendent des services si variés, est parfaitement connue des chimistes; il n'en est rien cependant; et, malgré les recherches auxquelles ils ont donné lieu, le rang qu'ils doivent occuper dans une classification n'est point encore nettement établi. On connaît bien, il est vrai, leur composition élémentaire et leur analyse immédiate. En effet, obtenus par l'action du chlore sur un oxide métallique, ils ne peuvent être formés évidemment que de chlore, d'oxigène et d'un métal; d'un autre côté, les expériences de divers chimistes ont prouvé que, pour deux atomes du premier

de ces corps, ils contiennent un atome de chacun des deux autres. Mais de quelle manière sont disposés ces trois élémens? C'est ce que l'on ne sait pas encore avec certitude; et cette connaissance est cependant indispensable pour déterminer par quelles réactions ils servent à la décoloration et à la désinfection.

§ Ier.

Des opinions qui ont été émises sur la nature des combinaisons décolorantes du chlore.

Deux hypothèses partagent, à cet égard, les opinions des chimistes. Selon les uns, ces composés ne sont autre chose que des chlorures d'oxides; selon les autres, on doit les regarder, au contraire, comme des mélanges de chlorures métalliques, avec un sel, contenant un acide du chlore, moins oxigéné que l'acide chlorique, et qu'on a proposé d'appeler acide chloreux.

On admet, dans la première supposition, que le chlore, en agissant sur quelques oxides métalliques, se combine avec eux sans les décomposer, de manière à former des combinaisons d'une stabilité très faible. Ce gaz n'étant alors que peu retenu, agit sur les couleurs végétales comme s'il était libre, c'est-à-dire, qu'il les détruit, soit en les déshydrogénant d'une manière directe, soit en provoquant leur oxidation au moyen de l'oxigène de l'eau. Le chlore, en enlevant l'hydrogène, soit de l'eau, soit de la matière colorante elle-même, se transforme ainsi en acide hydrochlorique, et par suite en hydrochlorate.

Dans la seconde supposition, au contraire, on pense que le chlore réagit sur l'oxide métallique employé, de manière à en décomposer une partie; qu'une portion de ce chlore s'unit au métal pour former du chlorure, et l'autre à son oxigène pour se transformer en acide chloreux; et que celui-ci, saturant la portion de base non décomposée, forme ainsi un véritable chlorite. Dans cette manière de voir, le produit obtenu est complexe, et renferme, à l'état de mélange, du chlorite et du chlorure. On suppose ainsi que le chlore, en réagissant sur les oxides métalliques avec le concours de l'eau, se comporte comme le soufre, qui, dans les mêmes circonstances, produit un mélange de sulfure et d'hyposulfite. On admet, du reste, que ces chlorites, mis en contact avec les matières organiques putrides ou colorées, leur cèdent tout l'oxigène de leur acide et de leur base en se transformant en chlorures; et que c'est dès lors uniquement par une action oxidante qu'ils servent à la décoloration et à la désinfection.

Si l'on cherche à résoudre la question *à priori* d'après des considérations théoriques, on est tenté de regarder cette dernière supposition comme la plus vraisemblable. En effet, les combinaisons des corps simples avec les corps composés ne sont rien moins que communes, et, quoique les hydrates de chlore, de brôme et de phosphore nous présentent des exemples non contestés de l'union d'un corps simple avec un composé oxigéné, les combinaisons de ce genre sont encore fort peu multipliées. Il est dès lors d'une bonne logique de n'admettre l'existence de composés semblables que lorsque les phénomènes qui se rapportent à leur production ne peuvent

être expliqués par d'autres manières de voir plus en rapport avec l'universalité des faits. Il paraît, d'ailleurs, difficile de supposer qu'un corps aussi avide de combinaisons avec les métaux que le chlore, puisse s'unir à leurs oxides sans les décomposer, ainsi que le font les autres métalloïdes, et rester à côté des métaux, avec lesquels il peut former les composés les plus neutres et les plus stables, sans que des combinaisons de ce genre se produisent réellement.

Les faits observés jusqu'ici tiennent aussi le même langage que la théorie, et semblent appuyer de préférence l'hypothèse des chlorites.

Les chimistes, à la vérité, en considérant que les composés qui nous occupent avaient la faculté de désinfecter et de décolorer, comme le chlore lui-même, furent cependant amenés d'abord à penser que ce corps y existait dans un état de combinaison en quelque sorte éphémère, ce qui lui permettait d'exercer le même mode d'action que s'il était libre. Mais on reconnut plus tard que ce n'était pas seulement le chlore et les corps analogues qui jouissaient du pouvoir décolorant; on retrouva la même propriété dans l'eau oxigénée, dans les hyper-manganates; et tout porte aujourd'hui à penser que les agens d'oxigénation sont aussi propres que le chlore à produire la décoloration. Peut-être même, ainsi que le pensent beaucoup de chimistes, le chlore, en agissant sur ces corps colorés avec le concours de l'eau, n'exerce-t-il des effets de ce genre que par une oxidation indirecte provoquée par sa disposition à s'unir avec l'hydrogène.

Welter avait fait cependant, à cet égard, une expérience qui semblait décider la question dans le sens des

chlorures d'oxide. Ce chimiste avait trouvé que la puissance de décoloration du chlore était constante, soit que ce gaz fût libre ou dissous dans l'eau, soit qu'il fût engagé dans une combinaison avec un oxide.

Ce fait remarquable ne pouvait guère être expliqué, qu'en supposant que le chlore se trouvait, dans les deux cas, sous des états analogues. Il fallait donc, en supposant qu'il était à l'état de solution dans l'eau saturée de chlore, admettre qu'il existait à l'état de chlorure d'oxide dans le composé décolorant; ou bien, si celui-ci était un chlorite, il fallait que la solution de chlore dans l'eau ne fût qu'un mélange d'acide chloreux et d'acide hydrochlorique; car, comment supposer que deux corps différens, produisant la décoloration par des causes si diverses, pussent l'exercer exactement avec la même efficacité? Les chimistes, pour la plupart, adoptèrent la première supposition; Berzélius seul préféra la seconde, quoiqu'elle parût moins probable.

Les expériences de M. Soubeiran sont venues depuis éclaircir ces faits. Elles ont prouvé que l'observation de Welter n'était exacte qu'autant qu'on opérait avec une solution sulfurique d'indigo qui, par l'acide qu'elle contient, décompose le chlorure décolorant, et met en liberté tout le chlore qui a servi à le former. Mais si l'on se sert comme liqueur chloro-métrique, soit d'une encre non acide, soit d'une infusion végétale colorée quelconque, on observe que le pouvoir décolorant n'est plus le même, et que l'on peut toujours l'augmenter de plus de moitié, en mettant en liberté, au moyen d'un acide, le chlore contenu dans la dissolution des chlorures.

Cette propriété dont jouissent les chlorures décolo-

rans, de laisser dégager la totalité du chlore qu'ils contiennent par l'action des acides les plus faibles, tels que l'acide carbonique, par exemple, a été regardée comme une preuve qui parlait hautement en faveur des chlorures d'oxide; et il faut convenir que ces phénomènes de décomposition s'expliquent beaucoup plus aisément dans cette hypothèse que dans l'autre. Rien n'est plus facile à concevoir, en effet, que l'action d'un acide s'unissant à une base, et dégageant ainsi le corps simple avec lequel elle formait une combinaison éphémère. Mais ce dégagement de chlore s'explique aussi très bien dans l'hypothèse des chlorites; car on peut concevoir que l'acide chloreux, mis en liberté par les acides eux-mêmes, détermine une double décomposition, en réagissant sur les chlorures métalliques avec lesquels les chlorites sont nécessairement mêlés d'après le mode de leur préparation. Cette double décomposition aurait ainsi pour résultats, d'un côté, l'oxidation du métal du chlorure qui, dans ce nouvel état, saturerait, comme la base du chlorite, l'acide employé; et de l'autre, un dégagement de chlore gazeux qui proviendrait d'une double origine, de l'acide chloreux et du chlorure métallique.

Quoique cette explication soit moins naturelle que la première, elle est cependant appuyée par des faits chimiques analogues. Si l'on fait rougir, par exemple, un mélange de phosphure de calcium et de phosphate de chaux, il ne reste comme résidu que de la chaux pure, et il se dégage du phosphore; ce qui avait fait supposer pendant long-temps que ce mélange constituait un phosphure d'oxide, tandis que le contraire est maintenant démontré.

Les phénomènes d'oxidation produits par l'action des composés décolorans ne sont pas plus propres à éclaircir les doutes qui règnent sur leur véritable nature, car ces phénomènes peuvent être expliqués par les deux hypothèses. Sans doute que quelques uns le sont plus aisément ou par l'une ou par l'autre, mais il n'en est aucun auquel on ne puisse rigoureusement les appliquer à la fois toutes les deux.

Nous devons cependant à M. Liebig quelques expériences qui semblent devoir faire préférer l'hypothèse des chlorites. Cet habile chimiste s'est aperçu que le chlore pouvait chasser de leurs combinaisons, pour former des composés décolorans, non seulement l'acide carbonique en agissant sur les bi-carbonates, mais encore l'acide acétique bien plus énergique que le premier. Or, il est difficile de concevoir qu'un corps simple puisse ainsi chasser un acide de sa combinaison avec une base. Il est plus naturel de penser que c'est un autre acide qui surmonte l'affinité de l'acide acétique lui-même, et cette circonstance semble justifier la supposition de l'existence de l'acide chloreux.

Il peut paraître étonnant, au premier aspect, qu'un acide aussi faible que l'acide chloreux, et qui peut être chassé de ses combinaisons par l'acide carbonique, puisse chasser, à son tour, l'acide acétique des siennes. Mais la science nous présente des faits tout aussi singuliers, et qui sont cependant bien constatés. L'acide acétique lui-même, par exemple, décompose les carbonates, et cependant l'acide carbonique, en agissant sur l'acétate de plomb, en précipite du carbonate, et met en liberté de

l'acide acétique, que l'on peut extraire par la distillation.

Berzélius s'est occupé, le premier, de ce sujet, et, entre autres expériences intéressantes, nous lui en devons une qui, si elle n'a pas tout à fait tranché la question, l'a du moins singulièrement éclaircie. En faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de carbonate de potasse saturée de chlorure de potassium, ce savant chimiste s'est aperçu que, dès les premiers instans du dégagement, la liqueur devenait fortement décolorante, et qu'il se déposait beaucoup de chlorure de potassium pur. La première action du chlore sur l'oxide métallique semble dès lors produire du chlorure de potassium. Or, comme il ne se dépose point encore de chlorate; que, dans cette expérience, il ne se forme point de deutoxide d'hydrogène, et qu'il ne se dégage point d'oxigène, il faut bien admettre que celui qui a dû nécessairement être chassé du métal par le chlore, s'est porté sur une portion de ce corps simple, et a formé avec lui quelque combinaison oxigénée autre que l'acide chlorique. Quoiqu'on pût, à la rigueur, expliquer ce fait, en supposant que la présence d'un chlorure d'oxide dans la solution saturée de chlorure de potassium a diminué, dans ce cas, la faculté dissolvante du liquide pour ce composé, et que le sel que l'on obtient n'est qu'une portion de celui qui existait déjà dans la liqueur, et ne s'est ainsi point produit par l'action du chlore, comme le suppose Berzélius, la première explication est cependant de beaucoup la plus vraisemblable, et fait penser que les chlorures métalliques existent tout formés dans les composés décolorans.

M. Soubeiran a confirmé ce fait par une expérience qui me paraît être, jusqu'à présent, la seule qui ne soit point susceptible d'objections. Après avoir déterminé, par un premier essai, l'intensité du pouvoir décolorant d'un volume donné de chlorure de soude, il l'a évaporé dans le vide jusqu'à siccité. Il a constaté, d'une part, que pendant cette évaporation, il se formait des cristaux cubiques de chlorure de sodium, que l'on pouvait séparer à l'état de pureté parfaite; et de l'autre, que le résidu solide redissous dans l'eau et éprouvé avec une liqueur colorée non acide, avait absolument le même pouvoir décolorant que le liquide d'où il provenait. Ce pouvoir décolorant n'ayant éprouvé aucune diminution, on ne pouvait pas admettre que le chlorure de sodium observé fût le produit de la décomposition de la combinaison décolorante. Ce chlorure de sodium existait donc dans la dissolution alcaline chlorurée avant son évaporation. Or, si, en agissant sur l'alcali, le chlore avait formé du chlorure de sodium, sans qu'il y eût eu production d'une quantité correspondante de chlorate, d'eau oxigénée, ou d'oxigène gazeux, il fallait bien, de toute nécessité, qu'il se fût formé une combinaison oxigénée différente de l'acide chlorique.

La cristallisation du chlorite de soude dans le vide avait fait concevoir à M. Soubeiran l'espérance qu'il parviendrait à isoler l'acide chloreux. Mais la suite qu'il se proposait de donner à ses recherches, quoique annoncée depuis près de trois ans, n'a pas encore été publiée.

On voit, d'après les considérations qui précèdent, qu'il pouvait régner encore, parmi les chimistes, de

l'indécision dans le choix à faire entre les deux hypothèses qui ont été émises sur la nature des combinaisons décolorantes du chlore. Quoique celle des chlorites soit de beaucoup la plus vraisemblable, il n'en est pas moins vrai cependant, que non seulement l'acide chloreux n'avait point été obtenu à l'état de liberté, mais qu'on n'avait pas même encore isolé les chlorites eux-mêmes, et qu'on n'avait pu, jusqu'à présent, les étudier qu'à l'état de mélange avec des chlorures métalliques. Aussi, quoique très probable, l'existence de ces sels était encore loin d'être démontrée, et la composition de l'acide chloreux que l'on avait cru, d'après quelques considérations théoriques, être formé de deux volumes de chlore et de trois volumes d'oxigène, restait problématique.

Il m'a semblé convenable, dès lors, de tenter quelques nouvelles expériences pour essayer d'éclaircir une question de théorie chimique assez importante par elle-même, et dont la solution peut, d'ailleurs, jeter quelque jour sur le véritable mode d'action de ces composés décolorans, dont la médecine et les arts multiplient tous les jours l'usage.

Je crois être parvenu à démontrer que ces composés sont bien réellement des combinaisons salines d'un acide particulier, formé de chlore et d'oxigène. C'est cet acide que j'ai pu obtenir isolé, qui fait le sujet de cet essai, dans lequel je traiterai successivement de la manière de l'obtenir, des propriétés qui le distinguent, des preuves de sa composition, et des caractères génériques des combinaisons qu'il peut former.

En attendant que la connaissance des proportions de ses élémens, dont je parlerai dans un des paragraphes

suivans, me permette d'établir la véritable dénomination que lui assignent les règles de la nomenclature chimique, je continuerai à l'appeler du nom d'acide chloreux, et à désigner ses combinaisons sous le nom de chlorites.

§ II.

Des procédés qui peuvent servir à préparer l'acide chloreux.

Quand on réfléchit à la meilleure direction à donner aux recherches qui m'ont occupé, en raisonnant dans l'hypothèse de l'existence des chlorites, on s'aperçoit bien vite que la question serait sur le point d'être résolue, si l'on parvenait à séparer le chlorite présumé du chlorure avec lequel on le regarde comme mêlé dans le composé décolorant. Or, rien ne serait plus facile à faire, s'il existait un métal qui pût former, avec le chlore, un composé soluble dans l'eau, et dont l'oxide pût, en même temps, former avec l'acide chloreux, un composé insoluble dans ce liquide. Mais malheureusement tous les composés décolorans connus sont solubles dans l'eau, et l'on n'a, dès lors, rien à attendre de ce côté.

Cette séparation serait aussi fort aisée, s'il se rencontrait un métal qui pût, au contraire, former avec le chlore un composé insoluble, et dont l'oxide pût donner lieu, en s'unissant à l'acide chloreux, à un composé soluble et stable jusqu'à un certain point. Mais les chlorures métalliques étant tous solubles dans l'eau, à l'exception du chlorure d'argent, du chlorure de plomb et du proto-chlorure de mercure, on n'a évidemment de choix à faire qu'entre ces trois métaux.

Des motifs d'économie me firent d'abord penser aux sels de protoxide de mercure et de plomb; mais je ne tardai pas à m'apercevoir que leur emploi ne pouvait amener à aucun résultat avantageux.

Quand on traite une solution de chlorure de chaux ou de soude par le proto-nitrate de mercure, il se précipite d'abord une grande quantité de protochlorure de mercure, et le liquide qui surnage au dépôt est fortement décolorant. Mais cette propriété décolorante disparaît bientôt; on trouve alors dans la liqueur une quantité notable de deutochlorure de mercure, et le précipité se colore bientôt en rouge et se change en oxidochlorure.

Les sels à base de plomb ne présentent pas plus d'avantages que ceux de protoxide de mercure. Si l'on verse une dissolution d'acétate ou de nitrate de plomb dans un chlorure décolorant, il se forme à l'instant un précipité de chlorure de plomb; mais ce chlorure est lui-même susceptible d'être altéré par le chlorite. Si on ne le sépare aussitôt du liquide, il brunit promptement en se changeant en peroxide, et dégage une forte odeur de chlore. Ce double phénomène s'opère, sans doute, par le décomposition de l'acide chloreux.

Puisque les sels de plomb, pas plus que ceux de protoxide de mercure, n'avaient pu me faire atteindre le but que je me proposais, je dus avoir recours à l'action des sels d'argent, plus coûteuse, il est vrai, mais qui devait aussi, selon toutes les apparences, être suivie de plus de succès. Mon attente ne fut pas tout à fait trompée. Cependant l'emploi des sels d'argent présente d'autres inconvéniens qu'il est indispensable de faire connaître.

Si l'on précipite par du nitrate d'argent neutre une dissolution de chlorure de chaux tenant un léger excès d'alcali, il se produit une grande quantité de chlorure d'argent, et il se forme en même temps de l'oxide d'argent qui communique une couleur grise au dépôt que l'on obtient. Le liquide qui surnage est très fortement décolorant; mais si l'on essaie de l'en séparer par la filtration, on voit, avant qu'il en ait coulé une petite quantité, une vive effervescence se produire, et quand elle est terminée, le liquide a perdu complétement sa faculté décolorante. Le gaz qui se dégage dans cette circonstance est du gaz oxigène. Berzélius avait déjà observé le phénomène dont je viens de parler, et il en avait reconnu la cause. Je me suis assuré, en opérant directement avec des chlorites et de l'oxide d'argent, que celui-ci donne lieu à la production de chlorure d'argent et à un dégagement d'oxigène. Cet oxigène provient, en même temps, de l'acide chloreux et de l'oxide décomposé. Une portion de ce gaz oxigène mis en liberté est absorbée par la portion d'oxide qui se trouve en excès dans la liqueur, et la transforme en peroxide, tandis que ce qui reste se dégage à l'état gazeux. Pour essayer d'obtenir les chlorites libres, il faut donc éviter la précipitation de l'oxide d'argent, et opérer avec des chlorures décolorans sans excès d'alcali, état dans lequel on les obtient en les neutralisant par l'addition d'une certaine quantité d'acide nitrique; mais il importe de ne point en ajouter un excès, qui serait une cause de la décomposition du chlorite tout aussi active, quoique bien différente.

Si l'on précipite, en effet, par du nitrate d'argent du

chlorure de chaux sursaturé par de l'acide nitrique, on voit, au bout de quelques instans, le magma de chlorure d'argent qui s'est formé, soulevé par un dégagement abondant de bulles de chlore, et la propriété décolorante disparaît aussi en très grande partie. Si l'on essaie de séparer promptement le chlorure d'argent, cause de cette décomposition, du liquide qui le recouvre, en le jetant sur un linge et l'exprimant fortement, on s'aperçoit que cette réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur assez intense. Des expériences directes, et que je rapporterai plus tard, m'ont prouvé que l'acide chloreux, qui, dans ce cas, se trouve mis en liberté, exerce sur le chlorure d'argent la même réaction qu'il produit sur les autres chlorures, et que la présence d'un petit excès d'acide nitrique active beaucoup cette décomposition.

On voit donc que, pour avoir des chances de succès dans cette opération, il est indispensable de faire usage d'un chlorure décolorant parfaitement neutre. Il est impossible de constater qu'il est dans cet état par le moyen des réactifs de coloration, car leur teinte n'est pas seulement modifiée, mais complétement détruite par les chlorures. Il est préférable de l'y amener en y versant de l'acide nitrique goutte à goutte, et jusqu'à ce que le précipité formé par le chlorure dans la dissolution d'argent cesse d'avoir cette teinte brune que lui communique l'oxide d'argent, quand celui-ci s'y trouve mêlé.

Lorsque cette neutralité parfaite a été atteinte et non dépassée, le chlorure métallique et le chlorite alcalin sont décomposés ; du chlorure d'argent se dépose, et le liquide jouit à un très haut degré de la propriété déco-

lorante, due, sans doute, au chlorite d'argent qui reste dans la liqueur. Mais le corps qu'elle renferme est d'une décomposition on ne peut plus facile. Il est impossible. malgré la filtration, d'obtenir cette liqueur limpide; elle se trouble en tombant, et laisse déposer beaucoup de chlorure d'argent. Peu à peu la liqueur cesse d'être décolorante, et elle contient alors du chlorate d'argent. Aussi, les tentatives que j'ai faites pour en extraire l'acide chloreux ont toujours été presque infructueuses, et je dus, dès lors, en exécuter de nouvelles.

D'après ce que j'ai dit de l'action des sels d'argent sur les combinaisons décolorantes du chlore, il me semble qu'on ne peut guère se refuser à admettre que l'oxide de ce métal peut, comme les alcalis, former avec ce corps des composés du même genre, mais doués seulement d'une beaucoup moindre stabilité. Il me sembla, dès lors, convenable, vu le peu de succès que j'avais obtenu en traitant les chlorures alcalins par les sels d'argent, d'essayer l'action de l'oxide d'argent sur le chlore lui-même.

Les chimistes pensent généralement que le chlore, en agissant sur les sels d'argent, les transforme en chlorate et en chlorure; et Vauquelin dit avoir observé les mêmes phénomènes en traitant par le chlore l'oxide d'argent libre et simplement délayé dans l'eau. Mais j'avais tout lieu de penser, d'après les faits exposés ci-dessus, que ce n'était que par la décomposition d'un chlorite que se formaient ces deux composés.

En conséquence, de l'oxide d'argent pur a été délayé dans de l'eau distillée et agité avec du chlore. Celui-ci a été absorbé; la portion d'oxide qui était en contact avec

le chlore a formé un composé blanc, et l'autre portion a pris une teinte noire très foncée. J'ai reconnu que la première était du chlorure d'argent; quant à la seconde, elle m'a présenté tous les caractères du peroxide d'argent. Dans cette réaction, il s'est développé de la chaleur, mais je n'ai point aperçu de dégagement d'oxigène. Ce liquide, immédiatement après sa filtration, était limpide et fortement décolorant, mais il n'a conservé que peu de temps l'une et l'autre de ces propriétés; au bout de quelques instans, et sans que l'air ait contribué au phénomène, il s'est troublé, a laissé déposer du chlorure d'argent, et la liqueur contenait du chlorate.

On observe des phénomènes analogues quand on traite par le chlore les dissolutions d'un sel d'argent quelconque, le nitrate, l'acétate, le chlorate, etc. Il se forme alors du chlorate d'argent, et l'acide de ces sels est mis en liberté. Mais la liqueur filtrée, qui, dans son état de limpidité, décolore fortement, perd encore très promptement cette limpidité et cette faculté décolorante; elle laisse déposer du chlorure, et elle retient en dissolution du chlorate d'argent.

Les faits que je viens d'exposer montrent que, soit en traitant les combinaisons décolorantes du chlore avec les alcalis par le nitrate d'argent, soit en faisant agir le chlore sur l'oxide d'argent, soit enfin en soumettant à l'action de cet agent un sel d'argent lui-même, on obtient une combinaison soluble d'argent fortement décolorante, que tout porte à croire être un chlorite; mais que cette combinaison est presque éphémère, et se change rapidement, à la température ordinaire, en chlorate et en chlorure d'argent.

Ce serait en vain qu'on essaierait de transformer ce composé en un autre de même nature, et plus stable, en le traitant par une substance alcaline ; car cette transformation ne pourrait s'opérer qu'avec précipitation d'oxide d'argent, et celui-ci ne manquerait pas de réagir sur le chlorite de la manière que j'ai déjà indiquée, c'est-à-dire qu'il se transformerait en chlorure et peroxide d'argent, et qu'il dégagerait du gaz oxigène.

Le moyen qui m'a paru le plus efficace pour arrêter une décomposition qui, avec les chaleurs de l'été, marche avec beaucoup de rapidité, et détruit promptement l'acide chloreux, consiste à précipiter la base du chlorite d'argent par le chlore lui-même.

En agissant sur un sel d'argent quelconque, le chlore, ainsi que je l'ai dit, en décompose la base; et ces deux corps se transforment en chlorure d'argent et en acide chloreux. Il est donc évident que, si on fait agir ce chlore sur un liquide qui contienne déjà du chlorite d'argent, on ne devra obtenir, comme dernier résultat, que du chlorure d'argent insoluble, et en dissolution de l'acide chloreux, provenant d'une double origine. C'est, en effet, ce qui arrive constamment quand, dans l'exécution de l'une des trois opérations dont je viens de parler, on emploie un léger excès de chlore.

Le liquide que l'on obtient, après la séparation du chlorure d'argent par la filtration, n'est cependant pas de l'acide chloreux pur. A-t-on précipité un composé décolorant du chlore par le nitrate d'argent? il contient, outre l'acide chloreux, du nitrate de la base employée. Si l'on a décomposé un sel d'argent par le chlore, il contient l'acide qui fait partie de ces sels, mêlé avec l'acide

chloreux. Enfin, dans le cas même où l'on opère avec le chlore et l'oxide d'argent délayé dans l'eau, l'acide chloreux, qui semblerait devoir être pur, est cependant mêlé d'une grande quantité d'acide chlorique.

En effet, pendant que l'on agite le chlore avec l'oxide d'argent, opération qui, quelle que soit la rapidité avec laquelle on l'exécute, exige au moins une ou deux minutes pour que l'absorption du chlore soit complète, une portion du chlorite se décompose et se transforme, comme à l'ordinaire, en chlorure et en chlorate, et celui-ci, décomposé à son tour par le chlore, produit de l'acide chlorique. Aussi, de quelque manière qu'on opère, une portion notable de l'acide chloreux se change en ce nouveau composé.

Mais cet acide chloreux est heureusement doué d'une volatilité qui permet de le séparer des corps auxquels il est mêlé, et on peut l'obtenir étendu d'eau en distillant le liquide préparé à l'aide de l'une de ces trois méthodes. Cependant, comme une température élevée est susceptible de le décomposer en partie, et qu'à la chaleur de l'eau bouillante quelques uns des corps avec lesquels il est mêlé, tels que l'acide hydrochlorique et l'acide nitrique, peuvent passer à la distillation, il vaut mieux opérer dans le vide, ou du moins sous une faible pression et à une température de beaucoup inférieure à 100°. On obtient ainsi une dissolution d'acide chloreux, mais étendue de beaucoup d'eau. Les premiers produits sont les plus riches en acide chloreux; si, dès lors, on les recueille à part, et qu'on les distille de nouveau, on parvient à obtenir de l'acide chloreux assez concentré.

Ces méthodes n'en fournissent, il est vrai, que des

quantités fort petites, et j'aurais dû renoncer à étudier les propriétés de cette nouvelle combinaison oxigénée du chlore, si je n'avais trouvé un procédé plus économique et plus productif. Ce moyen consiste à traiter par le chlore l'oxide rouge de mercure délayé dans l'eau.

L'action du chlore, sur ce composé, a été déjà étudiée par M. Grouvelle. Ce chimiste a constaté qu'il se formait alors de l'oxichlorure de mercure, très peu soluble dans l'eau froide. M. Thénard, d'un autre côté, a observé que le liquide contenait aussi en dissolution du chlorure et du chlorate de mercure; mais il m'était bien permis de supposer que ces corps ne se formaient que d'une manière consécutive, et que leur existence avait été précédée de celle d'un chlorite mercuriel, ainsi que cela a lieu avec les sels d'argent.

Certaines considérations théoriques m'avaient fait attacher d'avance quelque espérance à l'emploi de l'oxide rouge de mercure. Si l'on réfléchit, en effet, aux conditions qui paraissent les plus favorables pour parvenir à produire et à isoler l'acide chloreux, on voit qu'elles se réduisent aux quatre suivantes. Il faut : 1° l'action du chlore sur un oxide fortement alcalin; 2° que cet oxide puisse former un chlorite doué d'une certaine stabilité; 3° que le chlorure métallique formé puisse, à raison de son insolubilité, se séparer facilement du chlorite; 4° enfin, qu'il ne puisse exercer qu'une faible réaction sur l'acide chloreux quand on essaie de séparer celui-ci par la distillation. L'oxide rouge de mercure semblait me présenter tous ces avantages. Sa faculté alcaline est des plus prononcées; je n'avais point à craindre que le chlorite de mercure fût comparable, par son instabilité,

au chlorite d'argent, qui ne se décompose aussi aisément, sans doute, qu'à raison de l'insolubilité du chlorure. Quoique soluble dans l'eau, le chlorure de mercure perd beaucoup de cette dissolubilité en se combinant avec l'oxide et formant ainsi de l'oxichlorure; et cet état de combinaison me semblait enfin devoir le soustraire, jusqu'à un certain point, à la décomposition que l'acide chloreux aurait dû produire facilement dans d'autres circonstances. Le succès répondit à mon attente : j'obtins effectivement, en employant ce corps, de l'acide chloreux en proportion plus grande, et plus concentré.

Voici maintenant comment il me paraît convenable de pratiquer l'opération.

La pesanteur spécifique de l'oxide rouge de mercure ne permet pas de le soumettre à l'action du chlore dans un appareil de Woulf; il est beaucoup plus commode de verser dans des flacons remplis de chlore de l'oxide rouge de mercure réduit en poudre ténue par la trituration, et délayé dans douze fois son poids environ d'eau distillée.

En agitant fortement, l'absorption du chlore est très rapide, et s'opère aussi promptement que si l'on traitait ce gaz par une solution alcaline. Il m'est arrivé, pendant cette opération, de voir des flacons parfaitement clos se briser dans mes mains, à cause du vide presque complet qui se produit dans ce cas. Si la proportion d'oxide rouge de mercure employée est insuffisante, la poudre qui se dépose au fond du flacon est blanche, et la couleur de la partie vide de ce vase indique qu'il y existe encore du chlore. Si l'oxide rouge de mercure est, au contraire, en

léger excès, il colore en rouge le dépôt dont je viens de parler, et le chlore disparaît alors complétement. Il m'a paru préférable d'opérer avec un petit excès d'oxide de mercure, afin d'éviter que l'acide chloreux ne fût mêlé avec du chlore libre. Quand l'absorption du chlore est complète, la matière contenue dans le flacon doit être jetée sur un filtre, sur lequel reste la plus grande portion de l'oxichlorure formé; la liqueur qui coule, soumise à la distillation dans le vide, fournit de l'acide chloreux faible, mais que l'on peut amener à un état de concentration plus grande en soumettant les premiers produits à une seconde distillation.

§ III.

Des propriétés de la solution aqueuse d'acide chloreux.

L'acide chloreux, étendu d'eau, que l'on obtient ainsi, présente les propriétés suivantes :

C'est un liquide transparent, et légèrement coloré en jaune quand il est concentré.

Son odeur vive et pénétrante est bien distincte de celle du chlore et du deutoxide de chlore de Davy. Elle se rapproche cependant un peu plus de la première que de la seconde. Sa saveur est des plus énergiques, mais non acide.

Il attaque l'épiderme avec une grande activité. Une goutte qu'on laisse en contact avec la peau pendant une demi-minute la détruit, et plus profondément que ne l'eût fait l'acide nitrique dans le même espace de temps. La teinte qu'elle acquiert est brune rougeâtre, et non jaune.

L'acide chloreux un peu concentré est d'une instabilité très grande, et se décompose partiellement, même à la température ordinaire. Pendant les fortes chaleurs de l'été, on ne peut guère le conserver quelques jours qu'en le tenant dans la glace. Plus étendu et maintenu à l'abri de la lumière, il peut, au contraire, se conserver beaucoup plus long-temps. Dans cette décomposition, il laisse dégager une infinité de petites bulles qui ne sont que du chlore gazeux, et il se forme en même temps une certaine quantité d'acide chlorique. L'agitation, surtout avec des corps anguleux, hâte cette décomposition; et, quand on projette quelques fragmens de verre pilé dans cet acide, leur contact avec la liqueur est suivi d'une effervescence assez prononcée.

A une température un peu élevée, la décomposition est beaucoup plus rapide. Cependant à 100° elle n'est que partielle, car on peut distiller l'acide chloreux à la pression ordinaire, et l'amener ainsi à un état de concentration plus grande.

Une lumière très vive produit une décomposition analogue. Quelques instans d'exposition aux rayons solaires suffisent pour le transformer en chlore et en acide chlorique. Il se forme parfois aussi du deutoxide de chlore.

Lorsqu'on expose une solution aqueuse d'acide chloreux à l'influence de la pile voltaïque, il se produit au pôle positif un dégagement abondant d'oxigène. La portion du liquide au milieu de laquelle ce dégagement s'effectue ne paraît pas changer de nature en absorbant une certaine quantité du gaz. Elle ne se fonce point en couleur, et sa propriété décolorante ne paraît pas diminuer.

Ainsi, l'action de l'oxigène même naissant ne paraît pas pouvoir changer l'acide chloreux en acide chlorique ou en deutoxide de chlore.

Dans cette expérience, il ne se dégage point de chlore au pôle positif. Sans doute que l'acide chloreux et l'eau sont simultanément décomposés, et que l'hydrogène et le chlore, se rencontrant à l'état naissant, forment de l'acide hydrochlorique. Ce qui tend à le faire penser, c'est qu'au bout d'un certain temps l'oxigène que l'on recueille est mêlé de chlore : phénomène qui ne peut avoir lieu qu'autant qu'il s'est formé dans le liquide un composé, où ce corps jouait le rôle électro-négatif.

Le chlore ne peut exercer aucune action sur la solution aqueuse d'acide chloreux ; mais il n'en est pas de même du brôme et de l'iode. Chacun de ces corps est susceptible de la décomposer et de s'acidifier aux dépens de son oxigène.

Si l'on met une goutte de brôme en contact avec une petite quantité d'acide chloreux, on aperçoit un dégagement de chlore qui se forme à la surface des gouttelettes de brôme. En exposant, pendant quelques instans, le liquide au contact de l'air, ce dernier composé se dégage, et il reste comme résidu de l'acide bromique libre. C'est même un procédé dont on pourrait se servir avec succès pour préparer de l'acide bromique, s'il n'en existait d'autres d'une exécution plus facile.

L'iode se comporte de la même manière ; mais, ainsi qu'on pouvait le pressentir, son action est plus énergique. Quand l'acide chloreux est concentré, elle s'accompagne d'un léger dégagement de chaleur. Il se dégage du chlore en abondance, et une portion de l'iode s'aci-

difie, tandis qu'une petite portion se change en chlorure d'iode.

L'acide qui se forme dans cette circonstance, traité par le nitrate d'argent, donne un précipité soluble dans l'ammoniaque, blanc, et non jaune, et qui n'est que de l'iodate d'argent. Le produit de cette réaction n'est donc autre chose que de l'acide iodique et non de l'acide hyperiodique, comme on aurait pu le soupçonner d'après le mode de préparation de cet acide qu'ont fait connaître MM. Magnus et Ammermuller, à qui on en doit la découverte.

Parmi les combustibles simples non métalliques, l'azote et l'hydrogène à l'état de gaz paraissent sans action sur l'acide chloreux; mais le soufre, le sélénium, le phosphore et l'arsenic agissent sur lui avec une grande énergie. Dans leur contact avec ce composé, ils éprouvent des altérations tout à fait analogues; ils s'acidifient et donnent lieu à un dégagement abondant de chlore gazeux. Le soufre se transforme en acide sulfurique, le phosphore en acide phosphorique, et l'arsenic en acide arsénique, comme il arrive quand on les traite par l'acide nitrique. Quant au sélénium, il produit aussi de l'acide sélénique et non de l'acide sélénieux; c'est-à-dire que l'acide chloreux réalise alors ce que ne peut faire l'acide nitrique lui-même. La totalité du chlore ne se dégage pas à l'état de gaz; une petite portion se combine avec le corps simple, de telle sorte, qu'il se produit en même temps du chlorure de phosphore, de soufre, d'arsenic, etc., qui éprouvent au contact de l'eau une double composition, dont les produits sont de l'eau et une

nouvelle dose d'acides phosphorique, sulfurique et arsénique.

Le carbone en poudre ne m'a paru exercer aucune action sur l'acide chloreux. Quant à celle du bore et du silicium, le défaut de matériaux ne m'a pas permis de l'apprécier.

L'acide chloreux se comporte diversement avec les substances métalliques.

Le potassium que l'on projette en fragmens dans l'acide chloreux brûle immédiatement sans qu'on observe de dégagement de chlore. Le résultat de cette combinaison est formé de chlorure de potassium et de potasse à l'état de chlorite. La présence de l'eau, qui peut compliquer la réaction, ne permet guère de savoir ce qui se passe au juste pendant qu'elle s'opère. Il est cependant probable que c'est aux dépens de l'acide chloreux que ces deux composés de potassium se sont formés, et que l'eau s'est bornée à dissoudre les résultats de cette décomposition.

Le fer en limaille que l'on fait agir sur l'acide chloreux le décompose instantanément; l'action s'accompagne d'une émission abondante de calorique et d'une vive effervescence produite par du chlore. Le fer s'oxide; le chlore se dégage en partie, et se combine, en partie aussi, avec le métal qu'il transforme en un liquide d'un jaune foncé, acide, mais nullement décolorant, et qui paraît n'être que du perchlorure de fer. Il ne m'a point semblé mêlé de chlorate.

On serait tenté de croire que l'action de l'acide chloreux sur les autres métaux est comparable à celle qu'il exerce sur le fer; il n'en est rien cependant. La plupart

des autres substances métalliques, mises en contact avec l'acide chloreux, ne peuvent le décomposer, et j'ignore encore tout à fait d'où vient le privilége dont le fer jouit à cet égard.

La limaille d'étain peut rester en présence de l'acide chloreux faible et pur pendant plusieurs jours, sans lui faire subir de décomposition sensible et sans perdre de son brillant métallique. Il en est de même de celle de zinc et des fragmens d'antimoine, de bismuth et de plomb. Mais la présence d'un acide étranger rend ces métaux capables d'opérer cette décomposition.

La nature de l'acide que l'on emploie pour cela n'est pas indifférente. Cet acide doit remplir la condition de pouvoir former, avec l'oxide du métal dont on fait usage, un composé soluble dans l'eau. Ainsi, avec le zinc et l'étain, c'est l'acide sulfurique qui provoque la décomposition de l'acide chloreux d'une manière plus rapide; avec l'antimoine, l'acide sulfurique et même l'acide nitrique seraient sans succès, mais l'acide tartrique réussit très bien à provoquer son oxidation; enfin, l'acide chloreux, qui, seul ou mêlé d'acide sulfurique, est presque sans action sur le plomb, en exerce une assez intense quand il est mêlé avec un peu d'acide nitrique ou même acétique.

Dans cette réaction, provoquée par la présence de ces acides étrangers mêlés avec l'acide chloreux, le métal, pour devenir propre à les saturer, décompose l'acide et non l'eau; car, en se combinant avec l'oxigène, c'est du chlore et non de l'hydrogène qu'il met en liberté. Cependant, quand on opère avec l'acide chloreux et l'acide sulfurique sur le zinc ou l'étain, le gaz que l'on obtient

renferme un peu d'hydrogène, ce qui indique que, dans quelques points, c'est aux dépens de l'eau elle-même que l'oxidation a eu lieu.

Si l'on se sert d'acide chloreux concentré, l'action n'est pas plus énergique dans le principe, mais elle s'exerce cependant au bout d'un certain temps. En se décomposant spontanément, l'acide chloreux forme de l'acide chlorique, dont le mode d'action est le même que celui des acides sulfurique, nitrique, etc., ainsi que je m'en suis assuré directement.

L'or et le platine ne paraissent éprouver aucune action de la part de l'acide chloreux, soit seul, soit mêlé d'acide nitrique ou sulfurique; mais le cuivre, le mercure et l'argent le décomposent, et chacun avec un mode d'action particulier.

Le cuivre en limaille que l'on met en contact avec l'acide chloreux se dissout en partie. On trouve au bout de quelque temps que le liquide contient du chlorure de cuivre. Il se forme en même temps une poudre verte qui paraît n'être que de l'oxichlorure de cuivre, et il se dégage du chlore mêlé d'une très petite proportion d'oxigène.

Il est probable que la disposition de l'oxide de cuivre à se combiner avec le chlorure de ce métal pour former de l'oxichlorure, a contribué à rendre le cuivre, moins oxidable pourtant que le zinc et l'étain, propre à réaliser la décomposition de l'acide chloreux, chose que ces deux derniers métaux ne peuvent faire.

Telle est aussi probablement la cause qui rend si prompte l'action du mercure. Quand on agite quelques globules de ce métal avec de l'acide chloreux, la décom-

position de cet acide s'opère presque à l'instant, sans qu'on aperçoive de dégagement gazeux d'aucune espèce, et l'on trouve comme produit de cette réaction de l'oxichlorure de mercure. La disposition que les deux produits de cette décomposition ont à se combiner entre eux est, sans doute, ce qui la rend si facile à exécuter.

Le genre d'altération que l'argent fait subir à l'acide chloreux est précisément inverse de celui qu'exercent les corps dont j'ai, jusqu'à présent, décrit l'action sur cet acide. Quand on met de l'argent très divisé en contact avec l'acide chloreux, il se manifeste une effervescence très vive, mais qui est produite par un dégagement de gaz oxigène, sans aucune trace de chlore, et la totalité de celui-ci se combine avec l'argent et le transforme en chlorure.

En résumé, les corps que j'ai essayés, le chlore et les métaux de la dernière section de Thénard exceptés, décomposent l'acide chloreux; ils s'oxigènent à ses dépens, et mettent en liberté du chlore qui ne peut être partiellement absorbé par le combustible lui-même, que dans quelques circonstances spéciales. L'argent seul fait exception à cette loi en dégageant de l'oxigène; et ce phénomène, ainsi que la décomposition du fluorure d'argent par le chlore, indique l'affinité toute spéciale qui existe entre ces deux corps.

L'acide chloreux se présente, dès lors, comme un agent d'oxigénation des plus énergiques. La propriété qu'il a de transformer le brôme en acide bromique, et le sélénium en acide sélénique, et non en acide sélénieux, lui donnent, à cet égard, une supériorité incontestable sur

l'acide nitrique, et même, jusqu'à un certain point, sur l'eau oxigénée.

A ne juger de son efficacité comme agent d'oxigénation que par son action sur les métaux, on serait cependant tenté de le ranger bien au dessous de l'acide nitrique lui-même ; mais il ne faut pas perdre de vue que l'action de l'acide nitrique sur les substances métalliques ne dépend pas seulement de l'oxidabilité de celles-ci et de la facile décomposition de l'acide, mais encore de leur disposition à former un nitrate, et un nitrate soluble dans l'acide, au degré de concentration auquel on l'emploie. C'est ce que prouve l'action singulière qu'il exerce sur le fer et l'étain dans certains cas.

L'acide chloreux ne pouvant guère former de sels qu'avec les oxides de ces métaux qui fournissent des bases énergiques, on ne doit pas être étonné, en définitive, qu'il n'exerce que peu d'action sur les autres.

Ce pouvoir d'oxigénation dont jouit l'acide chloreux est une chose toute naturelle, et que laisse pressentir la mobilité de constitution des combinaisons oxigénées du chlore. Mais ce qui l'est beaucoup moins, c'est le dégagement du chlore gazeux dont s'accompagne presque constamment sa décomposition. On sait combien sont énergiques les affinités du chlore pour la plupart des métalloïdes et des métaux ; l'on aurait pu penser, dès lors, que, dans la réaction que ces corps produisent sur l'acide chloreux, le chlore se combinerait avec eux tout aussi bien que l'oxigène, et que cette décomposition s'opérerait d'une manière, en quelque sorte, latente, puisque, chacun des élémens s'unissant avec le combustible, rien ne serait éliminé. Il n'en est cependant pas ainsi, et les

faits que j'ai rapportés prouvent que c'est presque uniquement par son oxigène que l'acide chloreux agit sur les divers combustibles simples.

Les phénomènes qui accompagnent la décomposition de l'acide chloreux par les combustibles composés, tiennent aussi le même langage, et présentent à la fois ce corps comme un des agens les plus énergiques d'oxigénation, mais en même temps comme très peu propre à la chloruration.

Je n'ai point essayé de mettre en contact avec cet acide ceux de ces composés qui sont altérés par l'eau elle-même, car la présence de ce liquide dans l'acide chloreux dont je faisais usage aurait compliqué les réactions, et m'aurait empêché d'assigner leur véritable origine aux produits que j'aurais obtenus. Ainsi, je n'ai point expérimenté avec les chlorures, les bromures, etc., de soufre, de phosphore et de sélénium. Je me suis occupé de préférence de l'action de l'acide chloreux sur les combustibles composés qui n'éprouvent aucune décomposition de la part de l'eau.

Les combinaisons des corps halogènes avec le carbone, non seulement ne sont pas altérables par l'eau, mais résistent même à l'action de beaucoup d'agens chimiques des plus énergiques; j'ai, dès lors, été curieux de voir comment l'acide chloreux agit sur elles.

Les divers chlorures et les bromures de carbone, ainsi que les hydrocarbures de chlore et de brôme, quoique attaqués par l'acide chloreux, ne m'ont paru éprouver, de la part de cet acide, qu'une action très lente, et que j'ai encore imparfaitement appréciée. Quant au periodure de carbone de Sérullas, il est, au contraire, atta-

qué par l'acide chloreux avec la plus grande énergie. A la température ordinaire, il se produit un vif dégagement de gaz, mélangé de chlore, d'acide carbonique et d'oxide de carbone, et il se dépose de l'iode. Le liquide contient un mélange d'acide iodique et d'acide hydrochlorique. Si l'acide chloreux est en excès, on n'observe point de dépôt d'iode, qui est complétement transformé en acide iodique.

L'acide chloreux peut aussi décomposer le cyanogène. Si l'on introduit dans un flacon plein de ce gaz quelques gouttes d'acide chloreux, on voit bientôt se produire une effervescence, et le flacon se remplir de chlore, reconnaissable à sa teinte jaune. Au fond du liquide, qui a cessé d'être décolorant, et qui a dès lors changé de nature, on trouve quelques gouttelettes d'un liquide huileux, qui paraît n'être que ce mélange de chlorure de cyanogène et de chlorure d'azote, décrit par Sérullas. Le liquide lui-même contient à la fois en dissolution de l'acide hydrochlorique et de l'acide cyanique de Sérullas, et le gaz comprimé qui remplit le flacon est un mélange de chlore, d'azote et d'acide carbonique, tenant du chlorure de cyanogène en vapeur.

Le sulfure de phosphore est aussi décomposé par l'acide chloreux. L'action est d'abord lente à froid; mais le mélange s'échauffe peu à peu, et celle-ci devient alors plus rapide. Les élémens de ce composé se combinent tous les deux avec l'oxigène, et il se dégage du chlore en abondance. La liqueur retient cependant, outre les acides sulfurique et phosphorique, une certaine quantité d'acide hydrochlorique.

Le sulfure de carbone se comporte de la même ma-

nière avec l'acide chloreux; mais l'effervescence est plus vive; car le gaz qui se dégage est un mélange de chlore et d'acide carbonique. Le liquide contient à la fois de l'acide sulfurique et de l'acide hydrochlorique; ce qui fait penser que, dans ce cas, comme dans le précédent, une partie du soufre a été transformée par le chlore naissant en chlorure de soufre, qui s'est ensuite décomposé au contact de l'eau.

L'hydrogène carboné des marais n'éprouve aucune action de la part de l'acide chloreux, soit dans l'obscurité, soit à la lumière solaire; mais il n'en est pas de même de l'hydrogène bicarboné. Ce gaz est décomposé à la température ordinaire; il se produit un dégagement de chlore, et l'on trouve au fond du vase quelques gouttes d'un liquide huileux plus pesant que l'eau, et d'odeur éthérée, qui n'est, sans doute, que quelque chlorure de carbone, mais dont je n'ai point encore déterminé directement la nature.

L'acide chloreux et l'ammoniaque donnent lieu, dans leur action mutuelle, à des phénomènes qui diffèrent beaucoup, selon les circonstances au milieu desquelles cette action s'exécute.

Si l'on verse dans de l'acide chloreux très étendu de l'ammoniaque, très étendue aussi, on aperçoit un dégagement de bulles d'azote, faible cependant, et beaucoup moindre qu'il ne devrait l'être, si la totalité des matières que l'on a mêlées avait été décomposée. Le liquide que l'on obtient ainsi, amené à l'état alcalin par une addition suffisante d'ammoniaque, jouit encore de la propriété de décolorer la solution sulfurique d'indigo. Mais le dégagement de bulles gazeuses continue à s'effectuer. Peu

à peu, cette alcalinité disparaît, la liqueur devient, au contraire, acide, et, dans cet état, elle n'est plus susceptible de décolorer l'indigo. Ces faits rendent très probable l'existence d'un chlorite d'ammoniaque, combinaison éphémère, qui a déjà été décrite par M. Soubeiran.

Si l'on opère, avec la plus grande précaution, ce mélange de la liqueur ammoniacale et de l'acide chloreux plus concentrés, et de manière surtout à absorber le peu de chaleur qui se développe pendant leur réaction, on voit se produire un nuage blanchâtre, qui rend la liqueur opaque pendant quelque temps. Ce nuage se dépose parfois en gouttelettes huileuses, qui ont toutes les propriétés de chlorure d'azote; mais le plus souvent il est entraîné à l'état de vapeur par le gaz qui continue à se dégager.

Ce chlorure d'azote se produit surtout très facilement quand on suspend, dans de l'acide chloreux étendu un fragment cohérent d'un sel ammoniacal, de sulfate ou de phosphate, par exemple. La décomposition ne s'opérant alors que d'une manière très lente, il ne se dégage qu'une faible quantité de gaz, qui, dans ce cas, est un mélange de chlore et d'azote, et non de l'azote pur, et il se forme en même temps une proportion notable de chlorure d'azote. Ce procédé me paraît le plus commode que l'on puisse employer pour la préparation de ce corps. On n'en obtiendrait cependant qu'une quantité très faible, si, au lieu de placer le fragment de sel dans l'acide chloreux, on le mêlait avec cet acide après l'avoir dissous dans l'eau. L'action s'opérant alors instantanément sur toute la masse, et d'une manière tumultueuse, il ne se

produirait point de chlorure d'azote, ou bien, ce composé, s'il se formait, serait entraîné par la vive effervescence qui se manifeste dans ce cas.

Il est presque inutile de dire que l'on n'obtient point de chlorure d'azote quand on verse de l'acide chloreux concentré dans de l'ammoniaque concentrée aussi. L'action est alors très vive; elle s'accompagne d'un grand dégagement de chlore et d'une émission de gaz, si abondante qu'elle a lieu avec une espèce de détonnation.

Cette action est plus vive encore quand on fait arriver quelques bulles d'ammoniaque à l'état de gaz dans une cloche placée sur le mercure, et à la partie supérieure de laquelle on a mis quelques gouttes d'acide chloreux. Il se produit ici, non pas seulement un grand dégagement de chaleur, mais encore une émission de lumière jaune, et l'on trouve dans la partie supérieure de la cloche un mélange d'azote et de chlore gazeux.

Il est aisé de voir que, dans toutes ces circonstances, c'est principalement par l'oxigène de l'acide chloreux que la décomposition de l'ammoniaque a été opérée, et que le chlore et l'azote, qui ont été simultanément mis en liberté, se sont, selon les cas, tantôt combinés de manière à former du chlorure d'azote, tantôt dégagés à l'état de mélange aériforme.

Les deux élémens du combustible composé sont, au contraire, complétement brûlés en grande partie par l'oxigène, quand on fait agir l'acide chloreux sur les combinaisons hydrogénées gazeuses du phosphore, de l'arsenic et du soufre.

De l'hydrogène phosphoré que l'on introduit dans une petite cloche, tenant quelques gouttes d'acide chloreux,

brûle en arrivant au contact de ce liquide. Il se produit de l'acide phosphorique et du chlorure de phosphore, qui se décomposent ultérieurement en acides hydrochlorique et phosphorique. On n'aperçoit pas de phosphore mis en liberté ; mais dans la partie supérieure du flacon il se rassemble du chlore pur.

Les mêmes phénomènes s'observent avec l'hydrogène arsénié. La combustion a lieu aussi avec production d'une flamme de teinte bleue. A la place de l'acide chloreux, on trouve des acides arsénique et hydrochlorique, et la partie supérieure de la cloche se remplit de chlore gazeux. Ici, comme quand on opère avec l'hydrogène phosphoré, on ne peut apercevoir le dégagement de chlore qu'en ajoutant le gaz bulle à bulle, et de manière à ce qu'il ne soit jamais en excès; car il brûlerait alors aux dépens du chlore lui-même.

L'acide hydrosulfurique se comporte de la même manière, mais avec cette différence cependant, que son action sur l'acide chloreux n'est point accompagnée d'émission de lumière, quoique la chaleur développée soit très forte. Il se forme de l'eau et de l'acide sulfurique, et il se dégage du chlore, qui exerce ensuite, sur les bulles nouvelles qui arrivent, son action accoutumée.

Les phénomènes sont à peu près les mêmes quand on fait passer un courant de ces gaz dans l'acide chloreux. La nature des produits ne varie pas non plus ; il se forme toujours de l'eau et de l'acide phosphorique, arsénique et sulfurique. La plus grande partie du chlore se dégage sous la forme gazeuse en produisant une vive effervescence, tandis qu'une portion reste dans le liquide à l'état d'acide hydrochlorique.

L'acide chloreux, en agissant sur les hydracides liquides ou gazeux, se comporte d'une manière à peu près semblable. J'ai obtenu, en opérant avec l'acide hydriodique gazeux, de l'eau, de l'acide iodique et un dégagement de chlore gazeux. On voit, dans ce cas, apparaître à peine une nuance violette, qui provient évidemment de l'action que le chlore mis en liberté exerce sur quelques bulles d'acide hydriodique échappées à l'acide chloreux. Il se développe, dans cette expérience, beaucoup de chaleur, mais point de lumière.

On n'observe aussi qu'un dégagement calorifique quand on fait agir sur l'acide chloreux ces hydracides en dissolution dans l'eau. La décomposition est instantanée. Il se produit avec de l'acide hydrochlorique de l'eau et une effervescence de chlore ; avec l'acide hydrobromique, de l'acide bromique, du brôme, du chlorure de brôme et un dégagement abondant de chlore. L'acide hydriodique donne lieu à des phénomènes semblables.

L'acide hydrocyanique anhydre et l'acide chloreux exercent aussi l'un sur l'autre une action remarquable. Il se produit du chlore en abondance, et le liquide, outre de l'acide hydrochlorique et de l'acide cyanique de Sérullas, contient une certaine quantité de chlorure de cyanogène.

Les sulfures métalliques, traités par l'acide chloreux liquide, se transforment immédiatement en sulfates. Il se produit de la chaleur et il se dégage du chlore. Parfois cependant j'ai aussi senti l'odeur du chlorure de soufre.

J'ai obtenu des résultats analogues, en faisant agir l'acide chloreux sur le phosphure de chaux.

L'action des combustibles composés sur l'acide chlo-

reux confirme donc pleinement ce qu'avait déjà indiqué sa manière d'agir sur les corps combustibles simples, et le présente à la fois comme un des agens d'oxigénation les plus prononcés, et comme peu propre à agir par le chlore qu'il contient. Cependant, quand l'action s'exerce lentement, ses deux élémens se combinent avec les deux constituans du combustible composé, l'oxigène s'emparant du plus électro-positif des deux, et ne laissant au chlore que le plus électro-négatif. C'est ainsi, par exemple, que cela a lieu dans l'action de l'acide chloreux sur l'hydrogène bicarboné et l'ammoniaque. Dans les autres cas, le chlore se combine bien avec une partie de l'élément électro-négatif, mais il s'en dégage à l'état de gaz une portion d'autant plus grande que la température est plus haute. Quand elle s'élève jusqu'à l'incandescence, les deux élémens du combustible composé sont presque en totalité brûlés par l'oxigène, comme si les affinités de celui-ci pour les corps croissaient avec la température dans un rapport plus grand que celles du chlore lui-même.

On pourrait cependant supposer que la composition de l'acide chloreux est telle, que, l'élément électro-négatif du combustible composé étant saturé de chlore, il reste encore un excédant de ce gaz; mais il n'en est pas ainsi. En comparant sa composition, que je ferai connaître plus tard, avec celle de l'hydrogène phosphoré, par exemple, on trouve que, même en admettant que tout l'hydrogène soit brûlé par l'oxigène, le chlore est insuffisant pour se combiner avec le phosphore. Cependant, dans cette décomposition, une grande proportion de ce gaz est mise en liberté, ce qui me paraît rendre

très probable que dans ce cas, comme dans la plupart des autres, c'est avec l'oxigène de l'acide chloreux que les élémens du combustible composé se sont combinés tous les deux.

Il est aisé de pressentir, d'après cela, comment l'acide chloreux doit se comporter avec les combinaisons de l'oxigène qui ne sont pas encore saturées de ce principe. Ces combinaisons sont presque toujours ramenées au degré d'oxigénation le plus avancé, et le chlore mis en liberté se dégage sous la forme de gaz.

Il en est quelques unes cependant qui ne paraissent pas être altérées par l'acide chloreux; tel est l'oxide de carbone. Mais, en revanche, il exerce sur l'acide oxalique l'action la plus énergique. Un fragment de cet acide que l'on projette dans l'acide chloreux médiocrement concentré donne lieu à une émission de chaleur très intense, et à une effervescence des plus vives produite par le dégagement d'un mélange d'acide carbonique et de chlore, ainsi que l'on devait s'y attendre.

Le premier degré de l'oxidation de l'azote ne paraît pas susceptible, non plus, d'éprouver d'action de la part de l'acide chloreux; mais toutes les autres combinaisons oxigénées de ce gaz, le deutoxide d'azote, les vapeurs nitreuses, l'acide hyponitreux, l'acide nitrique rutilant et chargé, soit d'acide hyponitreux, soit de deutoxide d'azote, exercent sur l'acide chloreux l'action la plus vive. Il se produit de l'acide nitrique incolore et du chlore gazeux.

Dans la série des combinaisons oxigénées du soufre, l'acide hyposulfurique nous présente la même anomalie qui caractérise la manière dont se comportent l'oxide de

carbone et le protoxide d'azote avec l'acide chloreux. Il n'est pas altéré par cet agent d'oxigénation, tandis que l'acide sulfureux, soit gazeux, soit liquide, est immédiatement transformé par lui en acide sulfurique avec dégagement de chlore. Cette singularité pourrait, peut-être, fournir une raison de plus aux chimistes qui pensent que l'acide hyposulfurique n'est pas un composé primaire de soufre et d'oxigène, mais une combinaison secondaire d'acide sulfurique et d'acide sulfureux.

Les composés de l'oxigène et du phosphore ne présentent rien de semblable. En effet, l'oxide de phosphore, l'acide hypophosphoreux, l'acide phosphoreux, et même l'acide phosphatique, sont tous immédiatement transformés en acide phosphorique, avec dégagement de chaleur et de chlore gazeux.

Il en est de même de l'acide arsénieux, qui est transformé en acide arsénique, et de l'acide sélénieux qui est aussi changé en acide sélénique, en donnant lieu à la production des mêmes phénomènes, à une émission de chlore et à un développement de chaleur assez considérable.

Les oxides métalliques se comportent diversement avec l'acide chloreux liquide. On conçoit qu'un agent aussi énergique d'oxidation doit transformer en peroxides la plupart des composés de ce genre qui sont susceptibles de le devenir; mais qu'il doit n'exercer aucune action sur ceux qui sont déjà saturés d'oxigène. C'est ce qui arrive, en effet. Le deutoxide d'étain, le peroxide de fer, etc., n'éprouvent aucun changement de la part de l'acide chloreux, tandis que les protoxides de fer, d'étain, de manganèse, de nickel, de cobalt et de plomb

sont transformés en peroxides avec dégagement de chlore. Le protoxide de chrôme est immédiatement changé en acide chromique. Il est cependant quelques oxides susceptibles d'un plus haut degré d'oxidation, tels que l'oxide de bismuth et le peroxide de manganèse sur lesquels l'acide chloreux paraît être sans action.

Quoique les oxides alcalins puissent, dans quelques circonstances, se charger d'une plus grande proportion d'oxigène, l'acide chloreux, au lieu de les suroxider, se combine simplement avec eux. Bien mieux, il décompose les peroxides de ces métaux, et en dégageant de l'oxigène, il les ramène à l'état de protoxides, avec lesquels il forme des chlorites décolorans. C'est du moins de cette manière que je l'ai vu agir sur le peroxide de barium.

Il se comporte d'une manière toute différente avec le peroxide de plomb et les deux oxides d'argent, métaux qui peuvent former, avec le chlore, des composés insolubles. Ces oxides sont décomposés avec production de chlorures et non de chlorites, et avec dégagement d'oxigène mêlé d'un peu de chlore. Celui-ci provient de la réaction de l'acide chloreux sur le chlorure formé.

Les chlorures métalliques sont décomposés par l'acide chloreux. Cette décomposition est toujours accompagnée d'un dégagement abondant de chlore, et le métal s'oxide. Quant à la nature du produit définitif, elle dépend évidemment de la manière dont cet oxide se comporte, soit avec le chlore, soit avec l'acide chloreux. Ainsi, les chlorures de métaux alcalins forment des mélanges de chlorures et de chlorites. Ceux de manganèse, de fer, de nickel, de cobalt, de plomb et d'étain, donnent lieu à

un dégagement de chlore et à des peroxides. Celui de cuivre forme à la fois du chlore et de l'oxido-chlorure de cuivre. Le protochlorure de mercure se change, sans dégager de gaz, en une poudre rouge, qui n'est, sans doute, qu'un oxidochlorure. Le deutochlorure de mercure et le chlorure d'argent sont aussi attaqués par l'acide chloreux concentré, mais très lentement. Le gaz qui se dégage est du chlore mêlé d'une petite quantité d'oxigène. Je ne sais encore comment expliquer la production de ce dernier corps.

Les bromures éprouvent une action un peu différente. J'ai observé qu'avec ceux de potassium, de mercure et d'argent, il y avait dégagement de chlore, de brôme et de chlorure de brôme, et formation d'un bromate et d'un chlorure métallique.

Les iodures de potassium, de mercure et d'argent m'ont paru produire des phénomènes analogues.

Les composés salins peuvent éprouver, de la part de l'acide chloreux, deux sortes d'actions. Celui-ci peut les décomposer en éliminant leur acide. Il peut, au contraire, se décomposer lui-même, et, en suroxidant ou leur acide ou leur base, les transformer ainsi en des sels nouveaux.

Il n'est qu'un petit nombre d'acides qui puissent être chassés de leurs combinaisons salines par l'acide chloreux. Cependant, il chasse avec effervescence l'acide des carbonates de soude et de chaux, et il forme, avec la base, un chlorite. Quand on traite un acétate, surtout à chaud, par l'acide chloreux, l'odeur de l'acide acétique se manifeste, du chlore mêlé d'un peu d'oxigène se dégage, et l'on trouve au bout d'un certain temps qu'il

s'est formé du chlorate de potasse, ce qui concorde pleinement avec l'observation de M. Liebig.

L'acide bromique même est chassé de sa combinaison par l'acide chloreux. On observe ici les mêmes phénomènes qu'avec les acétates. Dégagement de chlore mêlé d'un peu d'oxigène, formation de chlorate, et élimination d'une partie de l'acide bromique.

Quant à l'action que l'acide chloreux exerce sur les sels comme agent d'oxigénation, on peut l'énoncer en peu de mots.

A l'égard de leurs acides, il se comporte comme si ceux-ci étaient libres, c'est-à-dire que, sans action sur les sels dont les acides sont saturés d'oxigène, il amène à cet état ceux qui n'y sont pas encore. Ainsi, les oxalates sont transformés en carbonates, les sulfites en sulfates, etc. Toutes ces réactions s'opèrent avec dégagement de chlore et souvent de chaleur, sans que la neutralité du sel en soit altérée.

Les iodates et les chlorates ne sont point cependant changés en hyperiodates et hyperchlorates.

On retrouve ici la même anomalie que j'ai déjà signalée en parlant de l'action de l'acide chloreux sur ces acides libres. L'hyposulfate de baryte, que l'acide nitrique transforme en sulfate, n'éprouve aucune action de la part de l'acide chloreux, malgré l'insolubilité du produit, qui devrait se former par l'oxigénation de son acide.

L'acide chloreux se comporte de la même manière sur les sels à l'égard des bases, c'est-à-dire que les protoxides sont immédiatement transformés en peroxides, pourvu, toutefois, que ceux-ci puissent aussi neutrali-

ser les acides. Ainsi, les sels de protoxide de fer, de cuivre et d'étain sont immédiatement transformés en sels de peroxides. Mais quant à ceux de nickel, de cobalt, de plomb, ils n'éprouvent aucune altération. La base, si elle se suroxidait, cesserait, dans ce cas, d'être propre à saturer l'acide, et l'action de l'acide chloreux aurait alors pour résultat de détruire une combinaison déjà existante, au lieu de contribuer à former des composés plus neutres et plus stables, comme quand il transforme les sels en *ite* en sels en *ate*. Cependant les sels de protoxide de manganèse, traités par l'acide chloreux, laissent déposer du peroxide, et la liqueur devient acide; mais l'action est si lente, que je crois pouvoir l'attribuer au dégagement de chlore qui accompagne toujours la décomposition spontanée de l'acide chloreux, et non à cet acide lui-même.

Il était naturel de penser que les substances organiques seraient profondément altérées dans leur constitution par l'acide chloreux, que nous venons de voir agir aussi énergiquement sur beaucoup de composés inorganiques. C'est, en effet, ce que confirme l'expérience.

J'ai mis en contact avec cet acide un très grand nombre de composés végétaux et animaux, et dans presque tous les cas, j'ai aperçu des indices d'une réaction, souvent très vive. Il ne peut entrer dans le cadre que je me suis tracé de décrire en détail les modifications que chacune des substances organiques éprouve dans ce cas. Il me suffira de dire d'une manière générale que, dans la plupart d'entre eux, ces réactions sont accompagnées d'un dégagement de chlore mêlé de proportions variables de gaz acide carbonique.

Quand la substance contient de l'azote, celui-ci se dégage, mais l'odeur du gaz indique qu'il s'est formé aussi du chlorure d'azote. C'est ce que l'on observe notamment avec l'urée, l'acide urique, et les alcalis végétaux qui ne m'ont point paru susceptibles de former des chlorites.

Dans quelques cas, la quantité d'acide carbonique obtenu représente l'oxigène qui entre dans la composition de l'acide chloreux. C'est ce que j'ai cru apercevoir en opérant avec l'indigo, matière colorante que l'acide chloreux transforme instantanément en une matière jaune, soluble dans l'alcool, et d'une saveur un peu amère.

Dans le plus grand nombre des cas, on n'obtient que très peu d'acide carbonique; une portion notable d'oxigène disparaît dès lors, et contribue à former des combinaisons nouvelles plus oxigénées. Aussi, les produits de son action sur le sucre, la gomme, l'amidon, etc., sont-ils fortement acides.

Quelquefois, cependant, la décomposition est latente, et les deux élémens de l'acide chloreux sont absorbés à la fois par la matière organique. C'est ce que l'on observe, par exemple, avec l'alcool. Par son mélange avec l'acide chloreux, ce liquide est transformé en acide acétique, et l'on obtient en même temps une certaine quantité de ce liquide huileux, que produit l'action du chlore sur l'alcool.

Ces observations suffisent, ce me semble, pour prouver que, dans son action sur les matières organiques, l'acide chloreux agit principalement par l'oxigène qu'il contient.

Un agent d'oxigénation bien supérieur à l'acide nitrique lui-même ne pourrait-il pas, en agissant sur les divers composés organiques, donner lieu à quelques composés nouveaux? Il est naturel de le penser, et de croire que la connaissance de l'acide chloreux pourra ainsi, d'une manière indirecte, contribuer aux progrès de la chimie organique, en provoquant des recherches nouvelles, auxquelles je me propose de me livrer moi-même plus tard, et dès que j'aurai l'espérance de pouvoir le faire avec quelque succès.

§ IV.

Du gaz acide chloreux.

J'avais observé à plusieurs reprises que la solution aqueuse d'acide chloreux, exposée au contact de l'air, y perdait en très peu de temps sa teinte et une grande partie de son odeur. Ce changement de propriétés, que je m'assurai n'être dû ni à l'absorption de l'oxigène, ni à celle de l'humidité de l'air atmosphérique, me faisait penser que l'acide chloreux était doué d'une volatilité qui me permettrait de l'obtenir à l'état gazeux, et ce fut vers ce but que je dirigeai mes recherches.

J'essayai d'abord l'action de la chaleur sur l'acide chloreux liquide concentré. A une température bien inférieure à celle de l'ébullition, je vis, en effet, se dégager mais en bien faible quantité, un gaz de couleur jaune, qui, traversant le mercure en petites bulles, s'y dissolvait en laissant parfois un résidu d'oxigène. Quant au liquide, il conservait, même après quelque temps d'ex-

position à une température voisine de l'ébullition, la faculté d'agir sur les corps combustibles avec la même activité qu'auparavant. Je présumai, dès lors, que l'acide chloreux avait une grande affinité pour l'eau, et que l'action d'une substance très avide de cette eau sur l'acide chloreux liquide me permettrait de l'obtenir à l'état de gaz.

Ce fut d'abord avec l'acide sulfurique que je fis ces essais. Je parvins effectivement à recueillir ainsi une substance gazeuse. Mais ce gaz était d'un jaune très foncé, et son odeur, au lieu de ressembler à celle de l'acide chloreux liquide, rappelait plutôt celle du deutoxide de chlore. L'eau que j'essayai de faire agir sur lui en prit en dissolution une certaine quantité, et laissa pour résidu un mélange de beaucoup de chlore et d'un peu de gaz oxigène. Cette dissolution ne ressemblait plus à l'acide chloreux liquide; elle était d'un jaune très foncé, et possédait les propriétés de la solution de deutoxide. L'acide sulfurique, en enlevant l'eau de l'acide chloreux, avait donc transformé ce corps en deutoxide de chlore, en chlore et en oxigène.

Je soupçonnai, dès lors, que l'acide chloreux, semblable aux acides nitrique, chlorique, bromique, etc., ne pouvait exister sans eau; mais, avant de m'arrêter à cette idée, je crus devoir essayer d'autres corps, qui, quoique avides d'eau, comme l'acide sulfurique, ne peuvent exercer des réactions aussi énergiques. Dans l'impossibilité de me servir de chlorure de calcium, j'eus recours à un autre sel calcaire très déliquescent, le nitrate de chaux, dont l'action changea ma manière de voir à cet égard.

Quand on fait un mélange de volumes à peu près égaux d'acide chloreux liquide très concentré et de nitrate de chaux solide bien sec, il se produit une effervescence assez vive, et il se dégage un gaz qui, redissous dans l'eau, donne un produit doué de toutes les propriétés de l'acide chloreux liquide, et que l'on doit, en conséquence, regarder comme du gaz acide chloreux pur. On obtient les mêmes résultats en se servant, au lieu de nitrate de chaux, d'acide phosphorique vitreux (1).

Si l'on essaie de recueillir le gaz acide chloreux sur la cuve à mercure par les procédés ordinaires, le métal est attaqué, et l'on ne trouve plus que de l'oxigène; quelquefois même l'absorption est complète. Il est donc nécessaire, pour l'obtenir, d'opérer d'une manière particulière. Voici celle qui m'a constamment réussi.

Après avoir introduit dans la partie supérieure d'une cloche pleine de mercure $\frac{1}{50}$ environ de son volume d'acide chloreux concentré, j'y fais passer peu à peu des fragmens de nitrate de chaux sec. Le gaz se dégage avec effervescence, et, comme il ne touche pas le mercure dont il est séparé par la dissolution de nitrate calcaire, il se conserve sur la cuve pendant long-temps. On peut, du reste, le transvaser ensuite d'une cloche à l'autre,

---

(1) Il faut avoir le soin de se servir d'acide phosphorique préparé par tout autre procédé que par la décomposition du phosphate d'ammoniaque au moyen de la chaleur. Comme celui-ci renferme souvent encore un peu d'ammoniaque, il produit du chlorure d'azote, qui, par la plus légère élévation de température, donne lieu à des détonnations d'autant plus dangereuses qu'elles sont moins prévues.

pourvu qu'on fasse cette opération d'une manière un peu brusque ; car il n'est que peu décomposé par le métal, quand il le traverse rapidement et en grosses bulles.

Le gaz acide chloreux est d'une couleur jaune qui n'est presque pas plus foncée que celle du chlore, avec lequel, dans le cours de mes recherches, cette similitude de teinte me l'avait fait confondre pendant long-temps.

Son odeur est extrêmement vive et semblable à celle de l'acide liquide.

Il est absorbable complétement par le mercure, qui se transforme en oxidochlorure rouge.

L'eau peut en dissoudre un très grand nombre de fois son volume. Je n'ai point apprécié cette solubilité d'une manière exacte, mais je crois ce nombre supérieur à 100. La solution est très peu colorée, et présente les propriétés de l'acide chloreux liquide. La dissolution de l'acide chloreux dans l'eau s'opère très rapidement ; mais cependant il reste toujours, quand elle est terminée, un très petit résidu de chlore et d'oxigène, qui indique que dans la préparation de ce gaz il s'en décompose une très légère portion.

Une température un peu élevée en sépare les élémens avec explosion, dégagement de chaleur et d'une lumière très vive. Quoiqu'il me paraisse plus difficilement décomposable par une élevation de température que les oxides de chlore, il m'est arrivé cependant de le voir détonner en le transvasant. On doit aussi, dans sa préparation, avoir le soin de n'ajouter le nitrate de chaux que peu à peu, afin que la chaleur qui se développe pendant la dissolution de ce sel ne soit pas trop forte. J'ai vu souvent le gaz acide chloreux détonner par l'influence de

cette cause ; et, quoique cette détonnation ne soit pas très dangereuse par elle-même, puisque la cloche projetée dans le sens vertical n'est presque jamais brisée en éclats, cependant, l'acide chloreux liquide se trouvant alors disséminé en gouttelettes extrêmement corrosives, il est prudent de la prévenir.

Quelques heures d'exposition à une lumière diffuse faible ne m'ont point paru susceptibles d'altérer l'acide chloreux. Mais la lumière solaire le décompose en quelques minutes sans détonnation.

La manière dont se comportent les divers corps avec l'acide gazeux est telle que le fait pressentir leur action sur l'acide chloreux liquide.

L'oxigène et le chlore ne peuvent agir sur l'acide chloreux.

L'hydrogène n'exerce, à la température ordinaire, aucune action sur lui ; mais si l'on approche une bougie allumée du mélange de ces deux gaz, il se produit une vive détonnation, et l'on observe des vapeurs blanches épaisses de gaz acide hydrochlorique.

Je n'ai point essayé ce que produiraient le bore et le silicium, mais j'ai constaté ce que font le brôme et l'iode. Si l'on met en présence d'une petite quantité de ces corps un volume convenable de gaz acide chloreux, celui-ci est promptement absorbé, et il se produit des acides chlorique et bromique, et des chlorures de brôme et d'iode.

Cette action du brôme et de l'iode s'effectue lentement et sans détonnation. Il n'en est pas de même quand on opère avec le soufre, le sélénium, le phosphore et l'arsenic. Ces corps, à peine arrivés au contact du gaz

acide chloreux, le décomposent avec une détonnation forte et une vive lumière. L'arsenic et le phosphore se transforment en acides phosphorique et arsénique. Le soufre forme de l'acide sulfureux. Je n'ai point déterminé s'il se produit avec le sélénium de l'acide sélénieux ou de l'acide sélénique. Une partie du chlore se combine avec les corps combustibles, mais une portion notable se dégage à l'état de gaz. Ce chlore gazeux est, du reste, toujours mêlé d'une petite quantité d'oxigène.

Quand on opère avec le charbon, il y a aussi détonnation immédiate; mais le gaz que l'on obtient est un mélange d'oxigène et de chlore, et ne renferme que très peu d'acide carbonique. Je crois que, dans ce cas, la décomposition est opérée, moins par l'affinité du carbone pour l'oxigène que par la chaleur que développe l'absorption du gaz dans les pores du charbon.

Les métaux se comportent avec le gaz acide chloreux d'une manière différente, selon les circonstances au milieu desquelles on les met en présence avec lui.

Si l'on fait passer dans un bocal un peu étroit, et contenant une petite quantité d'acide chloreux, des fragmens de divers métaux enveloppés dans du papier collé, pour les soustraire à l'amalgamation, l'absorption du gaz s'opère complétement au bout de quelques instans et sans détonnation. Il se forme à la fois un oxide et un chlorure. Mais si la quantité d'acide chloreux dont on fait usage est de quelques pouces cubes, l'absorption, qui commence à marcher très doucement, se termine par une détonnation avec dégagement de lumière, et l'on trouve alors, dans la partie supérieure de la cloche, un mélange de chlore et d'oxigène. Il est probable que la

chaleur développée, dans ce cas, par l'action chimique, provoque la décomposition de la portion du gaz qui n'a pas encore été absorbée.

L'argent en feuilles agit aussi, au bout d'un certain temps, sur l'acide chloreux. Le métal est en partie transformé en chlorure, et il se dégage de l'oxigène; mais la chaleur développée par cette réaction provoque aussi la décomposition d'une partie du gaz, et l'on trouve du chlore mêlé avec l'oxigène.

L'acide chloreux est également décomposé par la plupart des combustibles composés.

Le cyanogène et le gaz acide chloreux n'agissent que lentement l'un sur l'autre. Au bout d'un certain temps, cependant, on trouve dans la cloche du chlore, de l'acide carbonique et de l'azote, et le mélange gazeux exhale l'odeur du chlorure de cyanogène.

L'hydrogène carboné ordinaire est sans action sur l'acide chloreux; mais cet acide et l'hydrogène bicarboné se décomposent sans dégagement de chaleur et de lumière, avec production d'eau et d'un chlorure de carbone.

Les gaz hydrogène phosphoré et arsénié et l'acide hydrosulfurique gazeux, donnent, au contraire, lieu à une détonnation, et l'on trouve comme résidu gazeux, du chlore mêlé d'un peu d'oxigène. La combinaison de l'hydrogène sulfuré s'accompagne d'une flamme bleue, semblable à celle que répand le soufre quand il brûle au contact de l'air.

La détonnation que produit l'ammoniaque est aussi très vive, et, dans ce cas comme dans les précédens, il y a beaucoup de chlore mis en liberté.

Le sulfure de carbone produit aussi une vive explosion, après laquelle on trouve dans la cloche où elle s'est opérée du chlore, de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. L'odeur de ces gaz indique qu'il s'est formé en même temps un peu de chlorure de soufre.

La décomposition de l'acide chloreux par l'acide hydrochlorique ne s'accompagne que d'un dégagement de chaleur sans production de lumière. Il en est de même quand on opère avec l'acide hydriodique.

Le phosphure de chaux détermine instantanément la décomposition de l'acide chloreux avec une vive détonnation, et le résidu gazeux contient beaucoup de chlore.

La plupart des sulfures, ceux de barium, d'étain, de mercure, d'antimoine, etc., produisent le même effet, mais au bout de quelques instans. Quand il n'y a que peu de gaz, l'absorption de celui-ci peut même être complète sans qu'il survienne de détonnation. Dans ce dernier cas, l'odeur indique qu'il s'est formé du chlorure de soufre.

L'acide oxalique décompose aussi l'acide chloreux sans produire d'explosion.

L'oxide de carbone, sur lequel l'acide liquide ne m'avait point paru exercer d'action, décompose, mais lentement, l'acide chloreux gazeux. Au bout de quelques heures, la couleur du mélange a disparu, et le gaz a l'odeur piquante du gaz chloroxicarbonique.

Le protoxide d'azote ne paraît éprouver aucune altération de la part de l'acide chloreux; mais avec le deutoxide d'azote, cet acide donne lieu à une détonnation violente. Celle-ci s'accompagne de la production de gaz

nitreux, que de nouvelles bulles d'acide chloreux peuvent transformer en acide nitrique.

Le gaz acide sulfureux sec n'est attaqué que lentement par l'acide chloreux ; cependant, au bout de quelques heures, le mélange gazeux placé sur le mercure a disparu, et l'acide sulfureux est transformé en acide sulfurique.

Le papier joseph et l'indigo sont les seules matières organiques que j'aie mises en contact avec le gaz acide chloreux. Le premier en détermine la détonnation, dans laquelle il ne se produit que très peu d'acide carbonique. La cloche, après l'explosion, se trouve remplie d'oxigène et de chlore à peu près dans les proportions qui constituent l'acide chloreux, ce qui indique que c'est principalement par la chaleur dégagée dans son action sur le papier que le gaz a détonné.

L'indigo décompose l'acide chloreux sans détonnation, et le transforme en un composé de couleur jaune. Il ne se produit qu'un volume d'acide carbonique, bien inférieur à celui de l'oxigène que renferme l'acide employé, et le chlore éliminé est en partie absorbé par le mercure et en partie retenu dans les pores de la matière végétale, qui laisse, sans doute à cause de cela, dégager des vapeurs acides quand on la chauffe.

Les faits que je viens d'exposer prouvent, ce me semble, que l'acide chloreux à l'état de gaz se comporte à peu près comme lorsqu'il est liquide. Si ses deux élémens sont absorbés à la fois quand la température s'élève peu, c'est principalement par le gaz oxigène qu'il renferme, qu'il agit, au contraire, toutes les fois qu'il y a émission de beaucoup de chaleur. Le dégagement de

chlore gazeux qui accompagne la plupart de ces réactions me paraît être une preuve suffisante de la vérité de cette assertion.

On pourrait croire, d'abord, que ce chlore provient de la décomposition d'une portion du gaz, provoquée par la température élevée que développe, le plus souvent, l'action du corps combustible ; mais il n'y a qu'une portion de ce chlore que l'on puisse attribuer à une semblable origine. En effet, la quantité d'oxigène avec laquelle il se trouve mêlé est presque toujours bien inférieure à celle qui, dans l'acide chloreux, est unie avec le volume de chlore que l'on obtient ; ce qui fait penser que, dans ces cas, c'est principalement avec l'oxigène que se sont combinés les deux élémens combustibles du composé.

§ V.

De la composition de l'acide chloreux.

Les expériences que je viens de rapporter suffisent pour établir que le nouveau composé que j'ai désigné sous le nom d'acide chloreux est uniquement formé de chlore et d'oxigène; mais elles ne font point connaître dans quelles proportions ces élémens se trouvent unis. J'ai dû, dès lors, pour procéder à son analyse exacte, tenter quelques expériences plus rigoureuses.

Ce fut d'abord sur l'acide chloreux à l'état de dissolution aqueuse que je les exécutai. Lorsque je fus parvenu, plus tard, à extraire le gaz acide chloreux pur, je vérifiai par une analyse directe les résultats que m'avait fournis celle de l'acide aqueux.

Plusieurs méthodes se présentent à l'esprit pour l'analyse de l'acide chloreux étendu d'eau. On pourrait, en effet, le décomposer par un combustible qui mît en liberté le chlore, et apprécier à la fois les proportions de ce gaz et celles de la combinaison oxigénée qui se produit en même temps que lui. On pourrait, à l'inverse, le traiter par l'argent métallique, et recueillir les quantités d'oxigène et de chlorure d'argent formés. Mais dans chacune de ces méthodes, on n'obtient à l'état de gaz que l'un des élémens de l'acide chloreux ; il faut déterminer le volume de l'autre par des pesées et un calcul, ce qui rend ces procédés analytiques d'une exécution un peu longue. Aussi, je tenais à en trouver un autre qui pût me permettre de rattacher la composition de l'acide chloreux à la nature de quelque combinaison bien connue, et de réduire son analyse à celle d'un mélange gazeux, sorte d'opération qui réunit le double avantage de l'exactitude et de la brièveté.

L'action que l'acide chloreux exerce sur l'acide oxalique, et dans laquelle ces deux corps se transforment en chlore et en acide carbonique, semblait m'offrir un moyen facile.

On sait que l'acide oxalique ou carboneux produit, dans sa décomposition, des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxide de carbone, et que ce dernier composé exige la moitié de son volume d'oxigène pour se transformer en un volume d'acide carbonique égal au sien. Il résulte de là que, lorsque de l'acide oxalique est changé en gaz acide carbonique, le quart du volume du gaz obtenu représente celui de l'oxigène étranger qui a été nécessaire pour cette transformation.

L'analyse de l'acide chloreux se trouvait donc, par ce moyen, ramenée à celle d'un mélange de chlore et d'acide carbonique, si facile à exécuter au moyen du mercure.

Je fis, par ce moyen, des essais variés qui, tout en m'indiquant que le volume du chlore était presque double de celui de l'oxigène, différaient cependant trop de ce résultat, et étaient, d'ailleurs, assez peu concordans entre eux pour qu'ils pussent m'inspirer quelque confiance. Je m'obstinais pourtant, car la méthode est facile, et elle me paraissait sûre. Convaincu, cependant, à la fin, que ce n'était point à la maladresse dans l'exécution que je devais attribuer la variété dans les résultats obtenus, j'essayai par le nitrate d'argent le résidu d'une réaction de ce genre, dans laquelle l'acide oxalique avait été en excès, et la quantité de chlorure d'argent insoluble dans l'acide nitrique que j'obtins me prouva qu'une portion notable de chlore était restée dans le liquide. Je me suis convaincu depuis, que la quantité qui ne se dégage point sous la forme gazeuse est d'autant plus grande que l'acide chloreux est plus étendu. J'ignore dans quel état se trouve ce chlore, peut-être forme-t-il un peu de cet acide chloroxalique que M. Dumas a obtenu en exposant de l'acide acétique et du chlore à l'influence des rayons solaires; peut-être aussi s'y trouvait-il à l'état d'acide hydrochlorique, état dans lequel il aurait pu être amené par la décomposition de l'eau, dont l'oxigène aurait contribué à la formation de l'acide carbonique.

Tout inexacte qu'elle est, cette méthode d'analyse rend cependant très probable que l'acide chloreux est formé de deux volumes de chlore et d'un volume d'oxi-

gène. Mais la manière dont il se comporte avec l'acide hydrochlorique ne laisse aucun doute à cet égard.

L'acide chloreux et l'acide hydrochlorique produisent, dans leur double décomposition, ainsi que je l'ai déjà dit, de l'eau et du chlore. Or, si l'on fait agir sur une quantité donnée de gaz acide hydrochlorique un excès d'acide chloreux, le rapport entre les volumes du gaz acide décomposé et du chlore obtenu peut permettre de déduire la composition de l'acide chloreux de celle de l'acide hydrochlorique lui-même.

J'ai essayé d'exécuter cette décomposition, soit en faisant passer sur le mercure du gaz acide hydrochlorique dans un tube gradué, et contenant à sa partie supérieure un peu d'acide chloreux très concentré (1), soit en introduisant de l'acide chloreux dans un tube contenant déjà du gaz acide hydrochlorique. Mais la décomposition ne se produit, dans l'un et l'autre cas, que d'une manière fort imparfaite. Le chlore gazeux qui se dégage d'abord rend difficile la dissolution du gaz acide hydrochlorique. Pour qu'elle fût complète, il faudrait avoir recours à une agitation, qui ne pourrait s'exécuter sans qu'une portion du chlore dégagé fût absorbée par le mercure.

Le mode d'opérer que voici m'a, au contraire, parfaitement réussi.

Après avoir rempli, sur la cuve à mercure, de gaz

---

(1) Pour que la décomposition de deux acides hydrochlorique et chloreux soit complète, il faut, en effet, avoir le soin d'employer ce dernier très concentré, car ces deux acides peuvent coexister sans se décomposer, quand ils sont dans un certain état de dilution.

acide hydrochlorique bien sec, un flacon usé à l'émeri, j'ai introduit dans son intérieur une petite ampoule de verre remplie d'acide chloreux et fermée à la lampe; j'ai bouché le flacon, et je l'ai agité de manière à casser la petite ampoule. Dès que l'acide chloreux et l'acide hydrochlorique ont été en contact, la décomposition a eu lieu avec dégagement de chaleur, et l'intérieur du flacon a pris une teinte jaune. Lorsque celui-ci a été ramené à la température atmosphérique, j'ai pu l'ouvrir sur le mercure sans qu'il y entrât une goutte de ce liquide ou qu'il en sortît une bulle de gaz. Le gaz qui le remplissait ainsi était complétement absorbable par le mercure.

Dans sa décomposition par l'acide chloreux, l'acide hydrochlorique avait donc été transformé en un volume de chlore exactement égal au sien. Or, dans ce volume d'acide hydrochlorique, il y avait un demi-volume d'hydrogène; l'acide chloreux qui avait transformé cet hydrogène en eau avait donc cédé un quart de volume d'oxigène. D'un autre côté, l'acide hydrochlorique décomposé n'avait pu donner qu'un demi-volume de chlore; et, comme il s'en était produit un volume entier, l'autre demi-volume avait dû être fourni par l'acide chloreux. Celui-ci était, dès lors, manifestement composé de deux volumes de chlore pour un volume d'oxigène.

Je craignais cependant qu'une circonstance eût pu contribuer à rendre fautif ce mode d'analyse, qui me paraissait aussi simple qu'élégant. Il eût été, en effet, possible que la chaleur développée dégageât sous la forme gazeuse une portion de l'acide chloreux, qui, comme je je l'ai déjà dit, est complétement absorbable par le mercure. Le gaz obtenu eût alors contenu autre chose que

du chlore, et le volume de ce gaz éliminé n'aurait point été ainsi rigoureusement égal à celui du gaz acide hydrochlorique employé.

Aussi, lorsque j'eus, plus tard, observé que l'acide sulfurique concentré, en agissant sur l'acide chloreux liquide, en dégageait, sinon de l'acide chloreux pur, du moins des produits gazeux de sa décomposition, je m'empressai de déterminer dans quelle proportion ils contenaient du chlore et de l'oxigène.

Je soumis, pour cela, à l'action de la chaleur 50 parties en volume de ce gaz, afin d'en provoquer la détonnation. J'obtins ainsi 72 parties, qui, traitées par une solution alcaline, se réduisirent à 25 parties de gaz oxigène. Si l'on réfléchit que, dans ce mode d'expérimentation, une petite portion du chlore est nécessairement absorbée par le mercure, on expliquera facilement la légère perte obtenue, et on conclura, ce me semble, que cette expérience prouve, ainsi que les précédentes, que l'acide chloreux est composé de 2 volumes de chlore et de 1 volume d'oxigène.

Lorsque les méthodes que j'ai fait connaître m'ont enfin permis d'obtenir l'acide chloreux pur, j'ai confirmé par une analyse directe les résultats que j'avais déjà obtenus. J'ai recueilli, par la détonnation de 45 parties de ce gaz, 69 parties d'un mélange gazeux, qui s'est réduit à 23 parties quand je l'ai agité avec une solution alcaline. Cette dernière expérience, non seulement justifie les résultats que d'autres méthodes m'avaient déjà fournis, mais elle nous permet encore d'apprécier la contraction que le chlore et l'oxigène éprouvent en se combinant pour former de l'acide chloreux. On voit, en effet, que

cette contraction est du tiers du volume total, et égale à celle de l'oxigène qui entre dans sa composition. Le nombre 67,5, produit de 45 par 1,5, diffère trop peu, ce me semble, du nombre 69 que j'ai observé, pour qu'il puisse rester aucun doute à cet égard.

L'analyse de l'acide chloreux le présente ainsi comme formé des mêmes élémens et dans les mêmes proportions que le gaz obtenu par le chlorate de potasse et l'acide hydrochlorique, gaz que les chimistes ont long-temps réputé être du protoxide de chlore. S'il était bien démontré que ce produit est réellement un composé bien distinct, comme il diffère beaucoup de l'acide chloreux que je viens de faire connaître, ces deux corps nous offriraient un nouvel exemple d'isomérie. Mais les travaux récens de M. Soubeiran ont rendu très probable que ce prétendu protoxide n'était qu'un mélange de chlore et de deutoxide de chlore, ainsi que l'avait depuis long-temps fait soupçonner aux chimistes la singularité de contraction de ses élémens.

Cette composition de l'acide chloreux diffère beaucoup, comme on le voit, de celle qui lui avait déjà été assignée par les chimistes.

Dans l'impossibilité d'extraire et d'analyser directement l'acide chloreux, les chimistes ont cherché à déterminer sa composition soit d'après les réactions qui se produisent, ou pendant sa formation, ou quand les chlorures décolorans sont en contact avec certains composés, soit d'après quelques considérations théoriques; mais il est aisé de prouver que ces observations, dont le mérite des chimistes à qui elles sont dues ne permet pas de mettre les résultats en doute, cadrent parfaitement avec

les résultats que j'ai moi-même obtenus, et que la théorie est plus favorable à ma manière de voir.

M. Liebig, en faisant agir les composés décolorans du chlore sur les sulfures de barium, de plomb, etc., les a vus se transformer immédiatement en sulfates, sans dégagement de chlore ou précipitation de soufre. Or, pour transformer 1 atome de ces sulfures en sulfate, 4 atomes d'oxigène sont nécessaires, 3 pour former l'acide et 1 pour former la base. M. Liebig a supposé que cet effet avait été produit par 1 atome de chlorite; et, comme la base de ce chlorite ne pouvait en avoir cédé que 1 atome, il a admis que les 3 autres avaient été fournis par l'acide chloreux. D'un autre côté, l'atome du métal de la base se retrouve dans la liqueur à l'état de chlorure; il a exigé, dès lors, pour former ce composé, 2 atomes de chlore.

L'acide chloreux semblerait ainsi composé de 2 de chlore et de 3 d'oxigène. Mais l'on n'a qu'à supposer que 2 atomes de cet acide ont été nécessaires pour transformer en sulfate 1 atome de sulfure, et les observations de M. Liebig seront alors tout à fait concordantes avec les miennes. Des 4 atomes d'oxigène nécessaires, 2 auront été fournis par les 2 atomes d'acide, et les 2 autres par les 2 atomes de base; et les 4 atomes de chlore, se combinant aux 2 atomes de métal, auront formé 2 atomes de chlorure.

M. Soubeiran est arrivé aux mêmes résultats que M. Liebig par les considérations suivantes : Si l'acide chloreux, s'est-il dit, est formé comme le supposent les chimistes, il faut que, dans sa production, 3 atomes d'oxide métallique soient décomposés pour fournir les

3 atomes d'oxigène qui entrent dans sa composition, et il doit, dès lors, se produire 3 atomes de chlorure métallique ; de telle sorte que les composés décolorans du chlore doivent être formés de 3 atomes de chlorure pour 1 atome de chlorite.

Pour vérifier la réalité de cette supposition, M. Soubeiran transforme une dissolution contenant 4 atomes de soude en chlorure décolorant. Il fait évaporer celui-ci dans le vide, et traite le résidu de cette évaporation par une solution saturée de sel marin, destinée à dissoudre le chlorite, tout en laissant intact le chlorure lui-même. Il trouve cette quantité de chlorure de sodium équivalente à 2,1 atomes de soude, et, avec un peu trop de tolérance, ce me semble, il en conclut que ces 2,1 équivalent à 3, et que, dès lors, l'acide chloreux est très probablement formé de 2 de chlore et de 3 d'oxigène. Si l'on réfléchit qu'avec un pareil mode d'expérimentation, la quantité de chlorure métallique obtenu a dû être plutôt supérieure qu'inférieure à celle qui s'était d'abord formée par la réaction du chlore sur la soude, on ne pourra guère douter que ces 2,1 ne doivent être bien plutôt comptés pour 2, ce qui établit une concordance parfaite entre mes résultats et ceux de M. Soubeiran, et donne pour la composition de l'acide chloreux les nombres que j'ai déjà adoptés.

M. Morin, dans son travail sur les chlorures décolorans, a parfaitement établi que, dans leur décomposition ou spontanée, ou provoquée par la chaleur, ces combinaisons se transforment en 17 atomes de chlorure pour 1 atome de chlorate, et qu'il se dégage en même temps 12 atomes d'oxigène, les $\frac{2}{3}$ de ce qu'elles contenaient

auparavant. En supposant que l'acide chloreux est formé de 2 de chlore et de 3 d'oxigène, le tableau suivant est l'expression atomique de la réaction.

Atomes employés.

$$9 \text{ at. chlorite} = \begin{cases} 9 \text{ at. oxide} = \begin{cases} 9 \text{ at. métal.} \\ 9 \text{ at. oxigène.} \end{cases} \\ 9 \text{ at. acide} = \begin{cases} 18 \text{ at. chlore.} \\ 27 \text{ at. oxigène.} \end{cases} \end{cases}$$

Atomes produits.

$$2 \text{ at. chlorate} = \begin{cases} 2 \text{ at. oxide} = \begin{cases} 2 \text{ at. métal.} \\ 2 \text{ at. oxigène.} \end{cases} \\ 2 \text{ at. acide} = \begin{cases} 4 \text{ at. chlore.} \\ 10 \text{ at. oxigène.} \end{cases} \end{cases}$$

24 at. oxigène.

$$7 \text{ at. chlorure} = \begin{cases} 7 \text{ at. métal.} \\ 14 \text{ at. chlore.} \end{cases}$$

Si l'on joint à ces 7 atomes de chlorure les 27 qui étaient mêlés avec les 9 atomes de chlorite dans le composé décolorant, on aura effectivement 34 atomes de chlorure pour 2 de chlorate, 17 pour 1.

Mais la supposition que l'acide chloreux est formé de 2 atomes de chlore et de 2 d'oxigène cadre aussi avec ces résultats; la réaction atomique peut même alors être exprimée bien plus simplement, ainsi qu'on le voit dans le tableau suivant.

Atomes employés.

$$9 \text{ at. chlorite} = \begin{cases} 9 \text{ at. acide} = \begin{cases} 18 \text{ at. chlore.} \\ 9 \text{ at. oxigène.} \end{cases} \\ 9 \text{ at. base} = \begin{cases} 9 \text{ at. métal.} \\ 9 \text{ at. oxigène.} \end{cases} \end{cases}$$

Atomes produits.

$$1 \text{ at. chlorate} = \begin{cases} 1 \text{ at. acide} = \begin{cases} 12 \text{ at. oxigène.} \\ 2 \text{ at. chlore.} \\ 5 \text{ at. oxigène.} \end{cases} \\ 1 \text{ at. base} = \begin{cases} 1 \text{ at. métal.} \\ 1 \text{ at. oxigène.} \end{cases} \end{cases}$$

$$8 \text{ at. chlorure} = \begin{cases} 8 \text{ at. métal.} \\ 16 \text{ at. chlore.} \end{cases}$$

Les 8 atomes de chlorure formés, et les 9 avec lesquels ils étaient mêlés, en admettant que l'acide chloreux a la composition que j'indique, font bien les 17 atomes de chlorure pour 1 de chlorate observés par M. Morin.

Un seul fait ne peut cadrer avec la nouvelle composition que j'assigne à l'acide chloreux; c'est une expérience de Berzélius, dans laquelle ce chimiste, précipitant du chorure de chaux par le nitrate d'argent, a vu le chlorite métallique en se décomposant, produire un atome de chlorure, tandis que 2 atomes d'argent restaient en dissolution, sans doute, à l'état de chlorate. Or, dans la manière dont je conçois la constitution de l'acide chloreux, il aurait dû se former, au contraire, 2 atomes de chlorure pour 1 de chlorate. Mais Berzélius n'attache, il faut le dire, aucune importance à ce résultat pour en

déduire la composition de l'acide chloreux ; car ce mode d'expérimentation ne peut être rigoureux. J'ai déjà montré que, pendant la précipitation du chlorure par le sel d'argent et la filtration du liquide, le chlorite d'argent se décompose, et des deux produits de cette décomposition l'on n'obtient que le chlorate qui reste en dissolution, tandis que le chlorure correspondant est retenu sur le filtre; ce qui doit avoir eu pour résultat, dans l'expérience de Berzélius, d'augmenter la dose du chlorate, et de diminuer celle de chlorure formée par la décomposition du chlorite d'argent.

Ce n'était pas seulement d'après les faits dont je viens de parler, mais en se laissant guider par certaines considérations théoriques que les chimistes avaient assigné à l'acide chloreux la composition qu'ils lui supposaient.

Les expériences faites jusqu'à ce jour établissent avec certitude, que, dans les liqueurs décolorantes que le chlore forme avec les oxides alcalins, le rapport des élémens entre eux est de 1 atome radical, 1 atome oxigène, 2 atomes chlore; et, dans l'hypothèse des chlorures d'oxide, cette composition était représentée par cette formule, $\dot{R}\,\underline{Cl^2}$. Il est évident que, quelque autre supposition que l'on adopte sur la nature de ces combinaisons, elle doit satisfaire à la double condition, et que les mêmes rapports subsistent toujours, et que le nombre des atomes soit exprimé par un nombre entier. En multipliant la première formule par la suite naturelle des nombres entiers, et arrangeant les atomes obtenus de manière à en former des chlorures métalliques et des sels avec un oxacide de chlore, nous aurons les résultats suivans :

$$R + O + 2\,Cl \times 2 = R\,Cl^2 + \dot{Cl}^2\,\dot{R}.$$
$$R + O + 2\,Cl \times 3 = 2\,R\,Cl^2 + \dot{Cl}^2\,\dot{R}.$$
$$R + O + 2\,Cl \times 4 = 3\,R\,Cl^2 + \ddot{Cl}^2\,\dot{R}.$$
$$R + O + 2\,Cl \times 5 = 4\,R\,Cl^2 + \dddot{Cl}^2\,\dot{R}.$$

De ces différentes formules, la troisième a été préférée par les chimistes, et l'acide chloreux a été assimilé, pour sa composition, à l'acide nitreux et à l'acide phosphoreux. Mais pourquoi ne pas admettre la seconde, certainement la plus simple, et dans laquelle l'acide chloreux se trouve l'équivalent de l'acide hyposulfureux? Abstraction faite de toute preuve expérimentale, cette supposition était bien plus naturelle que l'autre; car les circonstances au milieu desquelles se forme l'acide chloreux ne ressemblent point du tout à celles où l'on obtient les acides phosphoreux, nitreux, etc., tandis qu'elles sont identiquement les mêmes que celles dans lesquelles il se produit de l'acide hyposulfureux. On sait, en effet, que c'est en traitant les oxides alcalins par le soufre, avec le concours de l'eau, que l'on obtient des mélanges de 1 atome d'hyposulfite et de 1 atome de polysulfure. Si dans cette réaction nous substituons le chlore au soufre, nous aurons 1 atome de chlorite et 1 atome de chlorure. La seule différence qui existera dans les deux cas, c'est que le nombre qui exprime l'équivalent chimique du chlore étant double de celui qui représente son atome, tandis que dans le soufre ces deux nombres sont égaux, on aura pour formule de l'acide chloreux Cl^2, tandis que celle de l'acide hyposulfureux sera $\dot{S}$.

Ce qui a contribué à faire adopter la quatrième formule par les chimistes, c'est que l'on supposait alors que le protoxide de chlore de Davy était un composé distinct. Or, comme il était bien évident que ce n'était pas là l'acide des chlorites, on dut écarter la seconde formule qui amenait à cette supposition. C'est seulement depuis que les expériences de M. Soubeiran ont rendu presque certain, que le prétendu protoxide de chlore n'était qu'un mélange de chlore et de deutoxide, qu'on aurait pu arriver *à priori* à la véritable composition de l'acide chloreux.

Quelle dénomination doit-on maintenant assigner à ce composé? Il est évident que celle d'acide chloreux ne peut guère lui être conservée, et qu'il est bien plus convenable de l'appeler acide *hypochloreux*, nom qui rappelle son analogie de constitution avec les acides hyposulfureux, hypophosphoreux, etc., formés comme lui de 1 équivalent de leur radical et de 1 équivalent d'oxigène. Ses combinaisons seraient appelées *hypochlorites*. Si cette dénomination était adoptée, l'on réserverait le nom d'acide chloreux pour la combinaison encore inconnue, de 2 volumes de chlore et de 3 d'oxigène, et celui d'acide hypochlorique désignerait, ainsi que l'a proposé M. Thénard, le composé appelé aujourd'hui deutoxide de chlore.

§ V.

Des hypochlorites.

L'acide hypochloreux, que l'on parvient à retirer péniblement, il est vrai, des composés décolorans du

chlore, en se servant des procédés que j'ai indiqués, présente les mêmes caractères que celui que fournit l'action de ce gaz sur l'oxide rouge de mercure. Il est, dès lors, extrêmement probable que ces composés contiennent des hypochlorites mêlés avec des chlorures. Cependant, comme il ne serait pas impossible que l'acide hypochloreux que l'on en retire, au lieu d'être tout formé dans ces corps, ne fût qu'un produit de leur décomposition, il m'a paru convenable, pour rendre la démonstration plus complète, d'étudier les propriétés générales des combinaisons de cet acide avec les bases, et, en montrant qu'elles sont les mêmes que celles que l'on a reconnues dans les composés décolorans, de confirmer ainsi par la synthèse les résultats fournis par l'analyse.

Les hypochlorites purs peuvent être obtenus de deux manières différentes, d'une manière directe ou par double décomposition.

La combinaison directe de l'acide hypochloreux concentré avec les bases énergiques, solides ou en dissolution aussi concentrée, s'accompagne d'un dégagement de chaleur assez intense. Cette chaleur, quand elle est un peu trop vive, a pour résultat de changer l'hypochlorite en chlorate et en chlorure.

La présence d'un certain excès de base empêche cette transformation, tandis qu'elle s'opère très vite, au contraire, quand l'acide chloreux est en excès. Il faut, dès lors, non pas saturer peu à peu l'acide par la base, mais, au contraire, verser sur la substance alcaline de l'acide en quantité insuffisante pour la saturation, et agiter constamment en tenant le flacon immergé dans l'eau froide. En prenant ces précautions, on peut se servir des solu-

tions concentrées d'acide hypochloreux et de potasse, sans qu'il se précipite du chlorate de potasse, malgré la faible solubilité de ce sel; ce qui prouve que, s'il s'en produit, il ne s'en forme du moins qu'une quantité bien petite. Si l'on néglige l'une ou l'autre de ces précautions, il se précipite du chlorate en abondance. Quand on les observe toutes les deux, l'acide hypochloreux se combine simplement avec la base, et il ne se dégage point de gaz; mais, lorsqu'une température élevée ou un excès d'acide chloreux provoquent la décomposition de l'hypochlorite, on observe un dégagement gazeux. Ce gaz est de l'oxigène pur, si la base est en excès; quand c'est, au contraire, l'acide hypochloreux qui prédomine, cet oxigène est mêlé de chlore.

Il est aisé de se rendre compte de ce double phénomène. Les expériences de M. Morin ont prouvé, d'une part, que les composés décolorans du chlore abandonnent une partie de leur oxigène quand ils se transforment en chlorates; et, d'un autre côté, j'ai déjà dit que les chlorures métalliques éprouvent, de la part de l'acide chloreux, une décomposition qui donne, entre autres produits, du chlore gazeux. Or, la formation du chlorate est toujours accompagnée d'une production correspondante de chlorure.

Les hypochlorites à base de baryte et de chaux étant obtenus, peuvent servir à en préparer d'autres par double décomposition.

Les bases qui peuvent, en s'unissant avec l'acide hypochloreux, former des sels dont l'existence n'est pas contestable, sont la potasse, la soude, la lithine, la strontiane, la baryte, la chaux et la magnésie. Je ne

pouvais pas oublier cependant qu'en étudiant les combinaisons décolorantes du chlore, M. Grouvelle avait observé que le peroxide de fer, l'oxide de cuivre et celui de zinc absorbaient ce gaz très rapidement, et formaient avec lui des composés décolorans que la chaleur et la dessication transformaient ensuite en chlore et en oxides. Aussi, j'ai cherché à produire les hypochlorites de ces métaux, soit en combinant directement l'acide hypochloreux avec leurs oxides, soit au moyen d'une double décomposition entre les sulfates de ces bases et l'hypochlorite de chaux et de baryte.

En opérant avec le fer, je n'ai point obtenu des indices de combinaison ni par l'une ni par l'autre de ces méthodes. D'un côté, l'acide hypochloreux que j'ai fait agir sur le peroxide de fer n'en a pas dissous la plus légère portion; et, de l'autre, dans la décomposition de l'hypochlorite de chaux par le persulfate de fer, j'ai obtenu à la fois du sulfate de chaux et du peroxide, et la liqueur, qui contenait de l'acide hypochloreux libre, ne retenait plus de fer en dissolution. Ceci prouve en même temps deux choses : d'abord, que l'acide hypochloreux est bien faible, puisque la base avec laquelle il était combiné s'est comportée avec le sulfate de peroxide de fer comme si elle était libre; et ensuite, qu'il ne peut exister d'hypochlorite de peroxide de fer.

Les résultats que j'ai obtenus différant ainsi de ce qui avait été déjà observé par M. Grouvelle, j'ai dû rechercher les causes de cette divergence. En opérant comme il avait fait, c'est-à-dire en mettant de l'oxide de fer hydraté en contact avec du chlore, j'ai reconnu que le gaz était absorbé lentement, et que la liqueur,

ainsi qu'il l'a constaté, était fortement décolorante, même après un quart d'heure d'ébullition ; mais je me suis convaincu aussi que pendant cette ébullition il ne se dégageait pas seulement du chlore, mais de l'acide chloreux.

Le liquide, avant l'ébullition, contenait un sel de peroxide de fer, mais, pendant la distillation, la presque totalité de ce peroxide s'est déposée à l'état de pureté.

Il paraît donc que, dans l'action du peroxide de fer sur le chlore, il s'était formé à la fois du perchlorure de fer et de l'acide chloreux, composés qui pouvaient coexister à cause de l'état de dilution dans lequel ils se trouvaient l'un et l'autre. L'intervention de la chaleur a eu pour résultat de détruire ce qui avait été produit à froid, et de provoquer une réaction inverse, de laquelle il est résulté du peroxide de fer et du chlore, tandis qu'une portion de l'acide chloreux échappée à la décomposition s'est dégagée sous la forme de vapeurs.

Les phénomènes sont un peu différens quand on opère avec l'oxide de cuivre et l'oxide de zinc. Les dissolutions des sulfates de ces deux métaux sont décomposées par l'hypochlorite de chaux, et il se précipite à la fois du sulfate de chaux et de l'oxide métallique. Si le chlorite de chaux est en excès, la liqueur ne retient pas la plus légère portion ni de l'un ni de l'autre métal, et quand on la distille, on en retire de l'acide hypochloreux.

Cependant, quand on traite les hydrates de zinc et de cuivre par l'acide chloreux, il s'en dissout une certaine quantité, et le liquide possède la propriété décolorante. Or, puisque l'acide chloreux tout à fait libre dis-

sont ces oxides, et que ces composés se précipitent dans des dissolutions de chlorites alcalins qui contiennent un excès d'acide chloreux, il est naturel de penser que, dans ces cas, cet acide chloreux ne se trouve pas à l'état de liberté complète. Il est dès lors probable que quelques oxides alcalins, celui de chaux, par exemple, sont susceptibles de former des bihypochlorites qui se décomposent, par l'évaporation dans le vide, en hypochlorites neutres et en acide hypochloreux.

Les hypochlorites de zinc et de cuivre, dont ce que je viens de dire rend l'existence probable, sont, au reste, d'une décomposition très facile. Quand on les distille, ils laissent dégager de l'acide hypochloreux et probablement un peu d'oxigène, et ils se transforment en oxidochlorures. L'oxidochlorure de cuivre est d'un beau vert, celui de zinc est blanc, et présente un aspect nacré assez agréable.

Ce dernier se décompose spontanément en chlorure et en chlorate, avec dégagement d'oxigène mêlé d'un peu de chlore. Quant à celui de cuivre, il est décomposé par un excès d'oxide, qu'il transforme en un oxidochlorure insoluble, tout en laissant dégager aussi un mélange d'oxigène et de chlore.

On peut obtenir ces chlorites mêlés de chlorures, ainsi que M. Grouvelle l'avait indiqué, en agitant avec du chlore l'un ou l'autre de ces hydrates délayés dans l'eau. L'absorption du gaz est rapide, avec l'oxide de zinc surtout; la liqueur distillée laisse se précipiter un oxidochlorure, ainsi que M. Grouvelle l'avait aussi indiqué, et elle contient un chlorure métallique en dissolution. Une portion de l'acide hypochloreux se con-

dense, mais, à la vérité, dans un faible état de concentration. A défaut de peroxide de mercure, l'oxide de zinc et celui de cuivre pourraient même servir à la préparation de cet acide.

Les hypochlorites des bases fortes présentent les propriétés suivantes :

Leur odeur et leur couleur sont identiquement les mêmes que celles des composés décolorans du chlore correspondans, desquels il est impossible de les distinguer par les propriétés physiques.

Ce sont des sels d'une constitution on ne peut plus mobile. Une température un peu élevée, l'influence de la lumière solaire, souvent même la lumière diffuse, les transforment en chlorates et en chlorures. Je n'ai point apprécié le rapport entre les quantités atomiques de ces deux sels.

Ce changement s'effectue dans le plus grand nombre de cas avec dégagement d'oxigène. Cependant, avec le concours de certaines circonstances que j'ai encore imparfaitement appréciées, je n'ai pas aperçu de dégagement de ce gaz. Je chercherai pourtant à remplir prochainement cette lacune; car l'appréciation exacte de ces circonstances peut influer beaucoup sur la fabrication du chlorate de potasse. Il est évident que, si la transformation en chlorite s'opérait sans dégagement d'oxigène, on obtiendrait, pour un poids donné de potasse, une quantité de ce sel trois fois plus grande que celle qui se produit ordinairement.

La présence d'un excès de base peut prévenir la décomposition des chlorites, mais il faut que cette base soit énergique; l'oxide de zinc et la magnésie sont insuf-

fisans pour cela. Aussi, leurs chlorites, peu de temps après leur formation, donnent lieu à un dégagement de gaz oxigène mêlé de chlore, s'ils sont avec excès d'acide, et se transforment en chlorates et en chlorures. Ce serait en vain qu'on essaierait de les obtenir secs, lors même que l'évaporation se ferait sous la machine pneumatique, et qu'on les aurait mêlés avec un excès d'oxide.

Il n'en est pas de même de ceux qui sont à base de potasse, de soude, de chaux, de baryte et de strontiane. Ceux-ci peuvent être obtenus à l'état solide par leur évaporation dans le vide sec, ou même par une distillation à une température basse; mais il faut pour cela qu'ils soient toujours avec un grand excès d'alcali. Malgré cette précaution, il arrive souvent que pendant cette évaporation, même dans le vide, une portion notable de l'hypochlorite se transforme en chlorure et en chlorate.

Les hypochlorites sont très facilement décomposables par les acides. Quoique l'acide hypochloreux chasse l'acide carbonique de ses combinaisons, il est à son tour chassé des siennes par un courant de gaz acide carbonique, ce qui indique combien ses affinités pour les bases sont faibles. Quand les hypochlorites secs sont purs, ils peuvent servir à la préparation du gaz acide hypochloreux, pourvu qu'on les traite par un acide contenant bien peu d'eau; l'acide phosphorique très concentré, par exemple. Mais, comme il est difficile de les obtenir à la fois secs et exempts de chlorures et de chlorates, et que, dans ce cas, le gaz acide hypochloreux se trouve

mêlé de chlore, il vaut mieux employer pour sa préparation le procédé que j'ai déjà fait connaître.

On a déjà constaté dans les composés décolorans du chlore une grande aptitude à changer le soufre, l'iode, le phosphore et l'arsenic en acides sulfurique, iodique, phosphorique et arsenique, qui, se combinant avec l'oxide de ces composés, donnent lieu à des combinaisons salines. J'ai observé aussi les mêmes propriétés dans les hypochlorites. Des fragmens d'arsenic noircis à leur surface par un peu de protoxide, placés dans une dissolution de ces sels, y reprennent instantanément leur éclat métallique, ainsi que l'avait constaté M. Soubeiran avec les chlorures de chaux, de soude, etc.

Les métaux se comportent avec les hypochlorites comme avec les combinaisons décolorantes elles-mêmes. L'or et le platine ne sont point altérés. L'argent est transformé, mais lentement, en chlorure avec dégagement d'oxigène. Le fer s'oxide très promptement. Quant à l'étain et au cuivre, ils deviennent assez promptement des oxidochlorures, en donnant lieu à un léger dégagement de chlore mêlé d'oxigène. Le mercure se change en oxidochlorure rouge par son contact avec l'hypochlorite de chaux.

Les sulfures récemment précipités sont immédiatement transformés en sulfates par les hypochlorites, et ces sels, ainsi que l'acide hypochloreux, pourraient, sans doute, aussi bien que l'eau oxigénée, servir à la restauration des tableaux dans lesquels la couleur blanche employée par le peintre a pris une couleur noire, par le changement du carbonate de plomb en sulfure.

La plupart des combinaisons de l'oxigène qui ne sont

pas saturées de ce principe éprouvent, de la part des hypochlorites le même mode d'action que de la part de l'acide hypochloreux lui-même. Ainsi le deutoxide d'azote est absorbé par eux comme par les chlorures décolorans, et transformé en acide nitrique. Les protoxides métalliques sont changés en peroxides, et les sels en *ite* sont transformés en sels en *ate*. Je n'ai pas besoin d'énumérer en détail toutes ces réactions, qui sont absolument les mêmes que celles que les chimistes ont déjà observées avec les chlorures décolorans.

L'action comparée des hypochlorites et des chlorures décolorans sur quelques matières organiques prouve, tout aussi bien que les faits précédens, qu'il y a entre ces corps identité parfaite. Les uns et les autres jouissent de la même aptitude à détruire les couleurs végétales; mais il faut pour cela qu'ils ne soient pas avec excès de base, car de l'hypochlorite de chaux alcalin et de la teinture de tournesol peuvent rester quelques heures en contact avant que la couleur soit détruite.

On sait avec quelle activité les chlorures décolorans concentrés attaquent les tissus. Les hypochlorites purs et non mêlés de chlorures jouissent aussi de cette propriété à un haut degré. Leur action sur le ligneux, mais notamment sur le papier à filtrer, s'accompagne même d'un dégagement calorifique assez abondant; et comme les hypochlorites sont susceptibles, ainsi que je l'ai déjà dit, de se transformer par la chaleur en chlorures et en chlorates avec dégagement d'oxigène, la chaleur développée a pour résultats d'opérer cette transformation, et de produire ce dégagement. Le papier est profondément altéré. Le plus souvent il devient friable, mais il n'est

point charbonné; et quand on opère dans un vase clos, de manière à recueillir les gaz, on trouve qu'il ne se dégage guère que de l'oxigène, mêlé d'une petite quantité d'acide carbonique. Mais si l'on agit sur une quantité un peu forte, la chaleur développée est plus intense; le papier s'enflamme alors, et il y a production, dans ce cas, non d'oxigène, mais d'acide carbonique.

Les expériences de M. Soubeiran et de M. Liebig ont prouvé que les chlorures décolorans pouvaient transformer l'alcool en un chlorure de carbone particulier; il m'a été facile de me convaincre que les hypochlorites jouissaient de la même propriété. Je n'ai point fait l'analyse du composé de chlore et de carbone qui se produit dans ce cas, mais ses propriétés physiques, et notamment son odeur, ont tant de ressemblance avec celles du chlorure de carbone examiné par M. Liebig, que je ne doute nullement qu'il ne soit identique avec lui, ce qui fait penser qu'il provient d'un composé semblable.

Le temps ne m'a pas permis de pousser plus loin la comparaison entre les hypochlorites et les chlorures décolorans. Je crois, d'ailleurs, qu'un semblable travail eût été tout à fait inutile. Les faits que j'ai énoncés dans ce chapitre me semblent suffisamment justifier les trois conclusions suivantes : 1° les hypochlorites jouissent d'un grand nombre des propriétés qui caractérisent l'acide hypochloreux libre; 2° ces propriétés sont identiquement les mêmes que celles que l'on avait déjà observées dans les chlorures décolorans; et ceux-ci doivent, dès lors, être considérés comme des mélanges de 1 atome de chlorure et de 1 atome d'hypochlorite; 3° enfin, la présence du chlorure métallique dans ces composés dé-

colorans n'altère pas les propriétés de l'hypochlorite lui-même.

Maintenant, comment ces composés peuvent-ils servir à la décoloration et à la désinfection? La réponse est facile, et elle ressort de tous les faits que j'ai exposés dans ce travail. Dans le cas où on leur ajoute un acide, ils laissent dégager du chlore, et c'est alors ce chlore lui-même qui décolore et désinfecte, par un mode d'action qui n'est pas encore bien connu, mais que tout porte à croire être une oxidation produite d'une manière indirecte aux dépens des élémens de l'eau. S'ils agissent, au contraire, sans le concours des acides, c'est uniquement par l'oxigène de l'acide et de la base de l'hypochlorite qu'ils peuvent décolorer et désinfecter, et celui-ci se transforme en chlorure.

Les analogies qui rapprochent le chlore et le brôme font pressentir qu'il doit exister aussi un oxacide de ce dernier corps correspondant à la combinaison nouvelle de chlore que je viens de décrire, et c'est, en effet, ce que confirme l'expérience. En opérant par des méthodes semblables à celles qui m'avaient réussi pour la préparation de l'acide hypochloreux, j'ai obtenu un nouvel acide du brôme qui a tant de ressemblance avec celui-ci, que je n'hésite pas à l'appeler acide *hypobromeux*, quoique le travail que j'ai entrepris à son sujet ne soit pas encore complet, et que je n'aie pas déterminé sa composition par des expériences directes. Je me contente aussi de signaler aujourd'hui son existence, en attendant que de nouvelles recherches me permettent de tracer son histoire chimique d'une manière moins imparfaite.

Recherches de Chimie organique. — Sur l'Huile de Cannelle, l'Acide hippurique et l'Acide sébacique;

PAR MM. J. DUMAS ET E. PÉLIGOT.

Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 11 août 1834.

L'importance extraordinaire que les nations commerçantes attachaient autrefois à la culture exclusive de la cannelle, aurait dû attirer plutôt sur cette matière les investigations de la chimie. Nos connaissances sont pourtant très bornées sur tout ce qui concerne cette précieuse écorce, tant sous le point de vue de sa composition, que sous celui des propriétés de la substance aromatique à laquelle sont dues ses éminentes qualités.

On trouve dans le commerce diverses variétés de cannelle et deux variétés d'huile de cannelle. Ces dernières sont l'huile de cannelle de Ceylan et l'huile de cannelle de Chine, obtenues l'une et l'autre par distillation. On sait de plus, que la racine du cannelier donne du camphre, ou une huile qui en exhale l'odeur; que ses feuilles produisent une huile volatile à odeur de girofle et que son fruit fournit une graisse odorante. Enfin, on a observé depuis long-temps, que l'eau de cannelle et l'huile de cannelle laissent déposer des cristaux que l'on a regardés comme formés d'acide benzoïque.

Ces diverses circonstances semblaient indiquer qu'il existait dans la cannelle quelque substance qui n'était pas sans connexion avec le camphre, d'une part, et de l'autre avec le radical benzoïque; comme ces deux corps ont eux-mêmes beaucoup d'intérêt dans l'état actuel de la chimie organique, nous avons pensé qu'une étude approfondie des produits de la cannelle que nous pourrions nous procurer, ne serait pas sans quelque importance.

Le commerce nous fournit, comme nous venons de le rappeler, deux huiles de cannelle faciles à distinguer. L'huile de cannelle de Chine est d'un jaune brun rougeâtre, d'une odeur désagréable, qui rappelle celle de la punaise; elle coûte de 36 à 40 francs la livre. L'huile de cannelle de Ceylan, d'une odeur suave, sucrée, qui nous vient par le canal et sous le cachet de la compagnie des Indes, est bien plus estimée que la précédente et se vend de 30 à 40 francs l'once.

Le prix élevé de cette dernière variété devrait être un gage de pureté; et néanmoins, elle renferme quelque peu de matière étrangère; si la comparaison que nous avons faite de cette huile, avec celle que nous avions préparée nous-mêmes, nous permet d'asseoir une opinion à ce sujet.

Ne pouvant nullement compter sur la pureté des huiles que nous fournit le commerce, nous avons été forcés de nous procurer ce produit, en soumettant l'écorce de cannelle à la distillation. Malheureusement, nous avons rencontré dans ce travail de nouvelles difficultés. On obtient si peu d'huile, dans le cas même le plus favorable, qu'elle ne revient pas à moins de 80 ou 100 fr.

l'once. Malgré le vif désir que nous éprouvions d'en faire une étude très détaillée, nous avons été forcés de nous restreindre, et d'autant plus qu'il nous est arrivé, plusieurs fois, de soumettre à la distillation des écorces de cannelle qui ne nous ont pour ainsi dire rien fourni.

Pour obtenir l'huile pure, il faut faire choix d'une excellente cannelle de Chine, la concasser, la laisser douze heures en digestion dans de l'eau saturée de sel, et la soumettre enfin à une distillation rapide à feu nu. On obtient une eau laiteuse, qui laisse déposer de l'huile. Celle-ci recueillie et digérée avec du chlorure de calcium peut être regardée comme pure.

Abandonnée à elle-même et au contact de l'air, l'eau surnageant cette huile se remplit au bout de quelque temps de cristaux en aiguilles ou en lamelles d'un assez grand volume et dont il sera question plus tard.

L'huile de cannelle se rapproche singulièrement du camphre ordinaire, par l'action qu'elle éprouve de la part de l'acide nitrique concentré; elle se concrète presque à l'instant et forme un véritable sel cristallisé, un nitrate dans lequel l'huile joue le rôle de base. Ce phénomène caractéristique ne se produit que très imparfaitement dans les huiles du commerce, tant celle de Chine que celle de Ceylan. Ce n'est qu'au bout d'un jour ou au moins de huit ou dix heures, qu'on voit la cristallisation s'opérer; et tandis que l'huile pure se convertit en une masse cristalline dure, friable et incolore, celles du commerce fournissent toujours un produit butyreux, dans lequel les cristaux sont évidemment mêlés d'une substance oléagineuse fortement colorée, dont la nature nous est inconnue.

L'huile de cannelle se combine avec l'acide hydrochlorique gazeux et sec. Mais l'huile la plus pure prend en ce cas une teinte vert foncé qui indiquerait une altération, ce qui n'a point lieu avec l'acide nitrique.

Elle se combine parfaitement avec l'ammoniaque, et forme un produit cristallisable qui se conserve à l'air. C'est un fait digne de remarque, sans doute, que cette double faculté dont jouit l'huile de cannelle, de s'unir également bien aux alcalis et aux acides, et de contracter dans les deux cas des combinaisons parfaitement définies.

L'oxigène gazeux est rapidement absorbé par l'huile de cannelle, surtout quand elle est humide; et il se forme ainsi un acide nouveau, que nous appelons *acide cinnamique*. Il ne se fait pas d'autre produit. C'est le même acide qui prend naissance dans l'huile de cannelle ancienne, ou dans l'eau de cannelle exposée à l'air.

Quand on soumet l'huile de cannelle à l'action de l'acide nitrique à chaud, il se développe bientôt une odeur d'amandes amères très forte, et quand on a épuisé l'action de l'acide, on trouve une grande quantité d'acide benzoïque dans le résidu. Comme l'acide cinnamique et l'acide benzoïque se ressemblent beaucoup, nous avons soumis l'acide benzoïque, ainsi formé, à une étude très attentive, avant de nous prononcer sur sa nature.

Si l'on fait bouillir l'huile de cannelle avec une dissolution de chlorure de chaux, il se forme encore une grande quantité d'acide benzoïque ou plutôt de benzoate de chaux, dont la production n'a été admise qu'après l'examen le plus sérieux.

Quand on chauffe l'huile de cannelle avec une disso-

lution aqueuse de potasse, elle ne paraît pas éprouver d'altération. Si elle renferme un peu d'acide cinnamique, ce qui arrive presque toujours, cet acide est saturé et l'on n'observe aucun autre phénomène.

Mais si on chauffe l'huile de cannelle avec de l'hydrate de potasse, on obtient une grande quantité d'hydrogène pur, et il se forme un sel de potasse, qui paraît être du cinnamate de cette base.

L'action du chlore sur cette huile présente des phénomènes d'un haut intérêt : le chlore agit d'abord en formant un chlorure liquide qui paraît correspondre au chlorure de benzoyle; mais en épuisant l'action du chlore à chaud, on obtient en définitive une substance cristallisée, très stable, et se rapprochant du chloral par sa constitution.

Ces divers phénomènes présentent l'huile de cannelle sous deux aspects, qui vont se développer plus nettement, à mesure que nous les examinerons en détail.

En effet, elle se comporte dans beaucoup de ses réactions, comme un corps analogue à l'huile d'amandes amères. Nous avons été portés à lui donner, par analogie, le nom d'*hydrure de cinnamyle*, tant la similitude se soutient entre ces deux corps.

Mais tandis que l'hydrure de benzoyle ne donne naissance qu'à des combinaisons, où le radical benzoïque se retrouve toujours, l'hydrure de cinnamyle présente fréquemment un changement moléculaire, qui détruit son propre radical, pour le remplacer par le radical benzoïque lui-même. On voit par là que le radical cinnamique est beaucoup moins stable que le radical benzoïque; ce qui rend compte des difficultés particulières

que présente l'étude du premier de ces corps, toujours disposé à se compliquer par la production du second.

L'huile de cannelle, enfin, se présente aussi par elle-même et indépendamment de sa composition ou de ses transformations, comme un corps qui joue le rôle d'une base. Elle se combine avec les acides, et nous ne croyons pas que l'action de l'ammoniaque sur elle soit de nature à modifier les conclusions tirées de l'action des acides; car on sait aujourd'hui, que l'ammoniaque s'unit souvent à des corps qui n'ont pourtant pas le caractère acide. Il est clair que dans le cas où l'ammoniaque jouerait à son égard le rôle d'une base, l'huile de cannelle se placerait parmi les corps indifférens.

L'analyse de l'huile de cannelle n'est pas facile, à cause de la résistance qu'elle oppose à la combustion. Mais, en ayant soin d'élever la température au rouge vif, et en conduisant les expériences avec lenteur, on obtient néanmoins des résultats qui ne laissent rien à désirer.

L'huile de cannelle que nous avons analysée, avait été préparée par nous, et les trois analyses qui suivent ont été exécutées sur les produits de trois opérations distinctes :

I. 0,310 de matière, ont donné 0,914 acide carbonique (l'eau a été perdue).

II. 0,402 matière préparée la veille, ont fourni 0,232 eau et 1,189 acide carbonique.

III. 0,354 nouvelle matière, ont donné 0,232 eau et 1,189 acide carbonique : on a eu quelques vapeurs blanches pendant la combustion.

	I.	II.	III.	Moyenne.
Carbone.....	81,58	81,8	81,3	81,6
Hydrogène ..		6,4	6,1	6,2
Oxigène.....		11,8	12,6	12,2
		100,0	100,0	100,0

Ces résultats conduisent à la formule suivante, qui se concilie d'ailleurs d'une manière satisfaisante avec l'ensemble des faits que nous détaillerons plus loin :

C^{36}.....	1377,3	82,1
H^{16}.....	100,0	5,9
O^{2}.....	200,0	12,0
	1677,3	100,0

L'huile de cannelle étant ainsi représentée, aura pour poids atomique 1677,3 , nombre dont les combinaisons nitrique, ammoniacale et hydrochlorique, peuvent nous fournir la vérification.

En considérant cette huile comme un hydrure de cinnamyle, sa formule rationnelle serait :

$$C^{36}\ H^{14}\ O^{2} + H^{2}.$$

Mais nous reviendrons plus loin sur cette manière de voir.

Acide cinnamique.

Nous désignons sous ce nom, la substance que plusieurs chimistes ont déjà rencontrée dans les vieilles essences de cannelle. Elle s'y présente en gros cristaux jaunâtres, que les uns ont confondu avec l'acide benzoïque, les autres avec l'acide succinique, et que dernièrement on a rapproché des camphres proprement dits.

L'obligeance de M. Frémy, pharmacien distingué de

Versailles, nous a donné le moyen de faire une étude suffisante de ces cristaux, dont il possédait une certaine quantité provenant d''une huile de cannelle ancienne.

Ces cristaux en prismes volumineux, jaunâtres, se dissolvent dans l'eau bouillante, qui laisse déposer par le refroidissement des lamelles nacrées parfaitement incolores que nous regardons comme étant l'acide cinnamique pur. Cet acide étant peu soluble, même à chaud, il faut épuiser le produit par de nouvelles quantités d'eau bouillante, tant qu'il se forme un dépôt cristallin par le refroidissement; l'acide est si peu soluble à froid, qu'il ne se perd pas grand'chose dans ce traitement qui a surtout pour but de séparer la matière cristallisée de l'huile dont elle est toujours imprégnée, et qui reste sur le filtre.

L'analyse de l'acide cinnamique nous a offert des rapports de composition fort simples avec l'huile de cannelle. Nous l'avons faite avec soin sur des portions d'acide purifié par plusieurs cristallisations, et desséché dans le vide sec. Cette analyse présente, du reste, les difficultés de combustion que l'on éprouve dans toute analyse organique, quand on agit sur des corps très charbonnés et peu hydrogénés.

I. 0,300 ont donné 0,150 eau, et 0,800 acide carbonique.

II. 0,262 ont donné 0,137 eau, et 0,693 acide carbonique.

ou bien :

	I.	II.
Carbone....	73,78	73,19
Hydrogène..	5,55	5,80
Oxigène....	20,67	21,01
	100,00	100,00

Résultats qui conduisent à la formule suivante :

C^{36}.....	1377,3	73,4
H^{16}.....	100,0	5,3
O^{4}.....	400,0	21,3
	1877,3	100,0

Pour déterminer la capacité de saturation de cet acide, nous avons fait usage du sel d'argent. On l'a obtenu en décomposant le cinnamate neutre d'ammoniaque, au moyen du nitrate neutre d'argent. Le cinnamate se dépose, quand les liqueurs sont concentrées, en lamelles blanches, qui ont été fortement exprimées entre des doubles de papier joseph, jusqu'à ce que ceux-ci ne soient plus tachés d'eau; quelques gouttes d'eau pure ajoutées ensuite et une nouvelle expression terminent le lavage. Le sel d'argent a été desséché ensuite dans le vide à 100 ou 120°, et analysé par combustion dans de petites capsules de porcelaine.

I. 0,365 laissent 0,150 d'argent métallique.

II. 0,311 d'un autre sel donnent 0,131 argent *id.*

Ces expériences indiquent pour la composition du sel d'argent :

	I.	II.
Acide cinnamique....	55,0	54,8
Oxide d'argent.....	45,0	45,2
	100,0	100,0

La formule donnée par l'analyse de l'acide libre indiquait que celle de l'acide anhydre était représentée par $C^{36}\ H^{14}\ O^{3}$. On peut voir que les résultats donnés

par cette formule s'accordent bien avec les précédens. Elle fournit, en effet, par le calcul,

Acide cinnamique....	1764,8	54,9
Oxide d'argent.....	1451,0	45,1
	3215,8	100,0

Enfin, nous avons fait l'analyse de l'acide tel qu'il existe dans le cinnamate d'argent. Le sel a toujours été desséché dans le vide sec, et les analyses élémentaires qui suivent correspondent aux capacités de saturation qui précèdent.

I. 0,500 du premier sel ont donné 0,768 acide carbonique et 0,128 eau.

II. 0,333 du second sel ont donné 0,090 eau et 0,520 acide carbonique.

	I.	II.
Carbone....	77,3	78,0
Hydrogène..	5,1	5,4
Oxigène....	17,6	16,6
	100,0	100,0

Ces analyses ne peuvent s'exprimer que par la formule suivante :

C^{36}.....	1377,3	78,0
H^{14}.....	87,5	4,9
O^{3}.....	300,0	17,1
	1764,8	100,0

Et la composition de l'acide cinnamique se trouve fixée à $C^{36}\ H^{14}\ O^{3} + H^{2}\ O$.

En comparant la formule de l'huile de cannelle $C^{36} H^{16} O^{2}$, à celle de l'acide cinnamique hydraté $C^{36} H^{16} O^{4}$, on voit de suite que cet acide se forme, de même que l'acide benzoïque au moyen de l'huile d'amandes, par une simple oxidation.

On retrouve ici une application exacte de la théorie des substitutions que l'un de nous a récemment développée. En effet, l'huile de cannelle perd deux atomes d'hydrogène et gagne un atome d'oxigène, pour constituer l'acide cinnamique anhydre, ainsi que l'indiquait cette théorie. L'eau formée par la combustion de cet hydrogène se fixe sur l'acide anhydre et le change en acide hydraté.

Il est de toute évidence que ces faits coïncident parfaitement avec ceux que MM. Wöhler et Liebig ont observés à l'égard de l'huile d'amandes et de l'acide benzoïque, et l'on conçoit pourquoi nous avons donné à l'huile de cannelle le nom d'hydrure de cinnamyle.

L'acide cinnamique est incolore, il entre en fusion à 120°, et il bout à 293°, sous la pression de 0,755. Il distille parfaitement sans laisser aucun résidu; chauffé avec lenteur, il se sublime en paillettes brillantes ressemblant beaucoup à celles que fournit l'acide benzoïque placé dans la même condition. Sa vapeur, comme celle de ce dernier acide, exhale une odeur piquante, et provoque la toux. Lorsqu'il a pris naissance par une oxidation lente, comme dans les eaux de cannelle anciennes, il se présente sous la forme de cristaux prismatiques d'un grand volume.

Il est très peu soluble dans l'eau froide, il se dissout mieux dans l'eau chaude; la dissolution, en se refroi-

dissant, se prend en une masse gélatineuse, cristalline, d'un aspect nacré.

L'alcool le dissout bien. L'eau le précipite de sa dissolution alcoolique.

Il forme avec les alcalis et les oxides métalliques des sels solubles cristallisables, ayant, en général, beaucoup de ressemblance avec les benzoates.

Traité par l'acide nitrique, il est décomposé ; il y a production de vapeurs rutilantes et formation d'huile d'amandes amères, puis d'acide benzoïque en épuisant l'action.

Le chlorure de chaux le transforme aussi en benzoate de chaux.

Ces derniers caractères, ainsi que son point de fusion et son point d'ébullition, permettent de le distinguer facilement de l'acide benzoïque, qui est le seul acide avec lequel on puisse jusqu'ici le confondre.

Action du chlore sur l'huile de cannelle.

L'action de l'oxigène sur cette huile paraissait de nature assez claire pour qu'on fût disposé à penser que celle du chlore serait analogue et facile à étudier. Il n'en est pourtant pas ainsi ; les difficultés que nous avons éprouvées, et le désir de les surmonter, nous ont obligés à sacrifier de grandes masses d'huile de cannelle à cette étude, et nous avons été forcés, en conséquence, à nous servir de l'huile de cannelle de Chine du commerce. Nous avons constaté d'ailleurs que l'action du chlore sur l'huile que nous avons préparée ne donnait pas des résultats plus avantageux.

Ayant distillé cette huile pour la débarrasser d'un abondant produit résineux, qu'elle laisse toujours pour résidu, nous l'avons soumise à l'action du chlore, en élevant doucement sa température jusqu'à la faire bouillir dans le courant de chlore.

Au commencement, et en opérant à froid, l'huile s'échauffe fortement et brunit; il se dégage de l'acide hydrochlorique. Elle se décolore ensuite, et bientôt elle s'épaissit et l'action cesse; mais, en chauffant doucement, on voit l'acide hydrochlorique reparaître. La température étant ainsi successivement élevée, on distille l'huile lentement dans la vapeur de chlore. Elle passe liquide, très fluide, peu colorée d'abord, puis jaune. Enfin, il reste un résidu noir assez copieux.

On peut reprendre alors le produit distillé, le soumettre de nouveau à l'action du chlore; le faire bouillir et le distiller en entier à plusieurs reprises sans qu'il reste aucun résidu.

En répétant quatre ou cinq fois cette opération, et en négligeant, pour le moment, les produits intermédiaires, on parvient à se procurer un produit cristallisable en longues aiguilles blanches et tout à fait volatil. Il se prend en masse dans les récipiens, et il suffit de l'égoutter sur du papier pour l'avoir pur. Nous le nommerons provisoirement *chlorocinnose*, ne sachant trop à quoi le comparer parmi les substances organiques connues.

Repris par l'alcool bouillant qui le dissout, le chlorocinnose cristallise par le refroidissement en belles aiguilles d'une blancheur parfaite. Exposé à une douce chaleur, il fond et se sublime sans s'altérer. L'acide sulfurique concentré et bouillant ne l'altère pas. Il

peut être volatilisé dans un courant de gaz ammoniaque sec sans subir de décomposition.

L'analyse du chlorocinnose a donné les résultats suivans :

I. 0,266 matière cristallisée et purifiée par expression ont donné 0,384 acide carbonique et 0,045 eau.

0,175 *id.* ont donné 0,336 chlorure d'argent fondu.

II. 0,357 d'un autre produit purifié par expression ont donné 0,515 acide carbonique et 0,059 eau.

0,375 *id.* ont donné 0,801 chlorure d'argent fondu.

	I.	II.
Carbone....	39,9	39,9
Hydrogène..	1,9	1,8
Chlore.....	52,8	52,6
Oxigène....	5,4	5,7
	100,0	100,0

Ces résultats s'accordent avec la formule suivante :

C^{36}.....	1377,3	40,5
H^{3}.....	50,0	1,5
Ch^{8}.....	1770,5	52,1
O^{2}.....	200,0	5,9
	3397,8	100,0

Cette formule rend un compte satisfaisant de la production de ce corps, et le chlorocinnose nous offre une nouvelle occasion de vérifier l'exactitude de la théorie des substitutions. En effet, il provient de l'huile de cannelle, dont il a conservé tous les élémens, sauf huit atomes d'hydrogène, qui ont été remplacés par huit atomes de chlore, comme l'indiquait la théorie.

C'est là, jusqu'à présent, le seul point de l'histoire du chlorocinnose que nous pouvons présenter. Il est probable que ce corps, mieux étudié, fournira des réactions que la difficulté de sa préparation ne nous a pas permis d'étudier, le produit peu abondant que nous avons pu nous procurer ayant été consacré aux analyses qui devaient nous guider dans notre recherche.

La production du chlorocinnose nous a troublés dans la recherche d'un corps que nous avions aperçu dès les premiers instans de l'action du chlore sur l'huile de cannelle, et que tous nos efforts n'ont pu parvenir à séparer des produits accidentels qui l'accompagnaient: nous voulons parler du chlorure de cinnamyle correspondant au chlorure de benzoyle.

C'est un produit qui paraît exister abondamment à une certaine époque, dans l'huile traitée par le chlore, et qui lui donne la propriété de fournir par la potasse, et immédiatement, un sel cristallisé qui fait prendre les liqueurs en masse, si la dissolution de potasse est concentrée. Cette propriété disparaît à mesure que l'action du chlore se prolonge, et ne se retrouve en rien dans le chlorocinnose.

La matière qui se comporte le mieux avec la potasse est une liqueur tout à fait incolore, qui distille la première, dès que, par l'action du chlore et de la chaleur, l'huile de cannelle commence à distiller. Cette liqueur très fluide ne s'obtient qu'en si petites quantités, qu'il nous a été impossible d'en faire une étude sérieuse : à peine en est-il passé quelques gouttes, qu'elle est remplacée par une huile jaunâtre, qui agit encore sur la potasse, mais moins bien, et qui laisse toujours un ré-

sidu oléagineux contenant du chlore, et très rapproché du chlorocinnose par sa composition.

Nous avons soumis l'huile jaune obtenue avec diverses quantités de chlore à une série d'essais, qu'il serait fastidieux d'énumérer, sans pouvoir en retirer aucun composé chloré défini. L'acide sulfurique concentré, l'alcool, etc., ont été employés sans succès, ainsi que beaucoup d'autres agens, sans parler des distillations ménagées auxquelles nous l'avons soumis.

Il est certain que ce liquide renferme un corps caractérisé par la propriété de fournir, à l'aide d'une ébullition soutenue avec de l'eau, une certaine quantité d'acide hydrochlorique et de l'acide benzoïque ou cinnamique. Traité par la potasse, le même corps fournit du chlorure de potassium et du benzoate ou du cinnamate de potasse. Mis en contact avec l'ammoniaque sèche, ce même produit se prend en une masse solide, qui, bouillie avec de l'eau, laisse déposer, par le refroidissement de celle-ci, des cristaux en belles lames nacrées, dont nous n'avons pu faire l'analyse, mais que l'on est porté à classer, par analogie, parmi les amides.

Toutes ces circonstances annoncent la production d'un chlorure de cinnamyle liquide, qui se formerait bien avant le chlorocinnose. Mais, comme sa production détermine celle d'une assez grande quantité d'acide chlorhydrique, qui est absorbé par l'huile de cannelle non attaquée, et qu'elle a toujours lieu avec production de chaleur, ce qui favorise la formation du chlorocinnose, on voit facilement qu'il doit se former des mélanges d'huile de cannelle, d'hydrochlorate d'huile de cannelle, de chlorure de cinnamyle et de chlorocinnose, qu'il

devient fort difficile de démêler. Sans perdre l'espoir d'y parvenir, après un mois consacré à d'inutiles essais, nous avons pris le parti de faire connaître nos résultats en attendant mieux.

Parmi les propriétés de ce chlorure liquide il en est une qui n'est certes pas la moins digne d'intérêt. L'acide sulfurique concentré ne l'attaque pas et le laisse surnager sans altération. Le tout abandonné dans un tube, se convertit, en quelques jours, en une belle cristallisation qui nous a paru formée d'acide benzoïque. Il en arrive autant au chlorure que l'on abandonne simplement à l'air. Nous rapportons ces faits sans les comprendre.

Nous avons dit, en commençant ce Mémoire, que l'huile de cannelle est très facilement convertie en acide benzoïque, et nous avons assez prouvé, par les détails dans lesquels nous sommes entrés, que cette production ne pouvait pas être admise sur des preuves légères, la ressemblance qui existe entre l'acide cinnamique et l'acide benzoïque étant de nature à induire en erreur des chimistes exercés, qui se contenteraient de l'examen de quelques propriétés.

En traitant l'huile de cannelle par l'acide nitrique, on observe une réaction très vive, il se forme de l'huile d'amandes amères facile à reconnaître, et bientôt on obtient de l'acide benzoïque, dont voici l'analyse.

0,177 matière ont donné 0,443 acide carbonique et 0,083 eau; ce qui fournit :

Carbone.....	69,2
Hydrogène.....	5,2
Oxigène.....	25,6
	100,0

En traitant l'huile de cannelle par le chlorure de chaux bouillant, on obtient beaucoup de benzoate de chaux, dont on a retiré l'acide, qui, soumis à l'analyse, a fourni des résultats analogues. On a été plus loin, et on a formé avec ce dernier un sel d'argent qui a été analysé par combustion.

0,369 de ce sel d'argent ont donné 0,173 d'argent métallique; ce qui porte le poids atomique de l'acide à 1428.

Ainsi, l'analyse précédente coïncide avec celle de l'acide benzoïque hydraté, tout comme le poids atomique se confond avec celui de l'acide benzoïque anhydre. Il n'y a donc pas le moindre doute sur la formation de cet acide.

L'acide cinnamique lui-même se convertit en acide benzoïque, tant sous l'influence de l'acide nitrique que sous celle du chlorure de chaux; dans les deux cas, il y a formation d'huile d'amandes d'abord, puis d'acide benzoïque.

On verra, dans la note sur la composition de l'acide hippurique qui se trouve à la suite de ce Mémoire, de quelle manière on peut expliquer cette conversion.

Nitrate d'huile de cannelle.

Quand on met de l'acide nitrique concentré en contact avec l'huile de cannelle pure, et qu'on agite les matières, elles ne tardent pas à se combiner, l'huile cristallise,

et se prend en une masse formée de lamelles jaunâtres, qu'on peut égoutter sur des papiers. L'eau détruit cette combinaison et remet l'huile en liberté. Elle se décompose spontanément; il se dégage du gaz nitreux, et la matière se fluidifie en prenant l'odeur d'amandes amères; nous avons essayé l'analyse du composé récent; mais la difficulté qu'on éprouve à l'obtenir sec, neutre et inaltéré, nous laisse quelques doutes sur son interprétation.

0,300 de cette matière ont donné 0,154 eau et 0,613 acide carbonique.

0,345 de la même ont donné 20 cent. cub. azote à 15° et 0,76.

		Calcul.
Carbone....	56,5	55,8
Hydrogène..	5,6	4,5
Azote.....	6,8	7,2
Oxigène....	31,1	32,5
	100,0	100,0

Le calcul est établi sur la formule $C^{36}\ H^{16}\ O^{2}$, $Az^{2}\ O^{5}$, $H^{2}\ O$, dans laquelle il est bien possible qu'on soit conduit à supprimer $H^{2}\ O$ quand cette matière sera mieux étudiée.

On peut obtenir ce nitrate avec l'huile de cannelle du commerce, tant celle de Ceylan que celle de Chine, qui se comportent à peu près de la même manière. L'une et l'autre ne cristallisent, sous l'influence de l'acide nitrique, qu'au bout de quelques heures, et ne se prennent jamais en masse, comme l'huile pure.

En raison même de cette propriété, les huiles du commerce peuvent servir à préparer du nitrate en beaux cristaux. Pour les obtenir, il suffit de placer dans une

capsule un peu plate de l'acide nitrique du commerce et de l'huile de cannelle de Chine; au bout de deux ou trois heures, on voit se former de longs cristaux transparens en prismes obliques à base rhomboïdale, qui ont souvent deux ou trois pouces de long. Ces cristaux égouttés peuvent se conserver quelques heures. Mais la moindre chaleur, l'humidité atmosphérique les détruisent bientôt.

Traités par l'eau, ils laissent déposer de l'huile de cannelle pure, car elle cristallise instantanément par l'acide nitrique et se prend en masse.

Hydrochlorate d'huile de cannelle.

L'huile de cannelle mise en contact avec le gaz hydrochlorique en absorbe beaucoup et prend une teinte verte, en même temps qu'elle s'épaissit. Au premier abord, nous ne pensions pas que cette absorption se fît en proportions déterminées; mais en laissant l'huile se saturer de gaz hydrochlorique, on arrive à produire un composé qui paraît défini, comme on peut en juger par les détails qui suivent :

0,377 huile récente mise en contact avec 168 cm. cb. acide hydrochlorique mesuré à 19° et 0,76 ont laissé, au bout de quelques jours, un résidu égal à 100 cm. cb., mesurés à 18° et 0.765; ce qui conduit aux résultats qui suivent :

Huile	100	78,8
Acide hydrochlorique..	26,9	21,2
	126,9	100,0

Il est évident que ce résultat se rapporte à la formule $C^{36} H^{16} O^{2}, Ch^{2} H^{2}$, qui donne, en effet,

$C^{36} H^{16} O^{2}$.....	1677,3	100	78,7
$Ch^{2} H^{2}$.....	455,1	27,1	21,3
	2132,4	127,1	100,0

Ammoniaque et huile de cannelle.

Nous avons déjà fait observer, plus haut, que l'huile de cannelle se combine avec l'ammoniaque, fait qui avait été signalé par Karls. Mais, tandis que ce chimiste n'avait obtenu qu'une masse visqueuse, demi-fluide, en se servant d'ammoniaque liquide, nous avons trouvé que le gaz ammoniaque forme, avec l'huile de cannelle, une combinaison solide, sèche et susceptible de se réduire en poudre. Cette substance ne s'altère nullement à l'air, et n'est pas décomposée par l'eau. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther, et cristallise en houppes soyeuses par l'évaporation de ces dissolvans.

0,317 d'huile récente, mise en contact avec 169 cm. cb. *de gaz ammoniaque sec* à 17° et 0,76, ont absorbé beaucoup de gaz au premier instant, mais l'absorption n'était pourtant complète qu'au bout de vingt-quatre heures, ce qui tient à la viscosité du composé formé. On n'a mesuré le résidu gazeux qu'après s'être assuré qu'il n'éprouvait plus de variation. Il restait 115 cm. cb. de gaz à 18° et 0,76. Le composé renfermait donc :

Huile.....	100,0	89,0
Ammoniaque.	12,3	11,0
	112,3	100,0

Il est facile de voir que cette combinaison correspond à la formule $C^{36} H^{16} O^{2}$, $Az^{2} H^{6}$, qui donnerait :

$C^{36} H^{16} O^{2}$.....	1677,3	100,0	88,6
$Az^{2} H^{6}$.....	214,5	12,8	11,4
	1891,8	112,8	100,0

Au point où nous l'avons laissée, cette étude nous a offert des faits qui peuvent se représenter de plusieurs manières : en rapprochant cette série de corps de celle que produit le radical benzoïque, et en adoptant d'ailleurs la théorie proposée par MM. Wohler et Liebig, on aurait les formules suivantes :

Cinnamyle..... $C^{36} H^{14} O^{2}$ (radical inconnu).
Hydrure de cinnamyle.. $C^{36} H^{14} O^{2} + H^{2}$.
Acide cinnamique anhyd. $C^{36} H^{14} O^{2} + O$.
Chlorure de cinnamyle.. $C^{36} H^{14} O^{2} + Ch^{2}$, etc.

L'hydrure de cinnamyle pourrait d'ailleurs jouer à l'égard des acides le même rôle que l'ammoniaque, et à l'égard des bases le même rôle qu'un hydracide, résultats qui ne blessent aucune analogie.

Bien entendu que l'on pourrait aussi considérer cette suite de combinaisons d'une manière analogue à celle qui a été proposée par l'un de nous pour les combinaisons benzoïques.

Enfin il n'est point sans intérêt d'indiquer ici que l'acide cinnamique peut se représenter, comme l'acide benzoïque, par de l'acide carbonique et un carbure d'hydrogène qui serait identique ou isomérique avec la benzine.

L'acide cinnamique hydraté, $C^{36} H^{16} O^{4}$, se décompose en effet en $C^{4} O^{4}$, $C^{32} H^{16}$, ce qui conduirait à supposer, en admettant le point de vue plein d'intérêt que M. Mitscherlich a appliqué aux combinaisons ben-

zoïques, que le carbure d'hydrogène $C^{32} H^{16}$ serait un corps particulier renfermant par chaque volume $C^8 H^4$, et non pas de la benzine dont chaque volume contient $C^6 H^3$.

Nous nous sommes assurés qu'en distillant un cinnamate, on obtient des produits renfermant une huile qui possède une odeur analogue à celle de la benzine.

On concevra facilement que si cette huile n'était autre chose que de la benzine, la théorie proposée par M. Mitscherlich ne serait point applicable à l'acide cinnamique.

Le défaut de matière ne nous ayant point permis de continuer nos expériences, nous livrons ce sujet de recherches aux chimistes qui seraient en mesure de s'en occuper, persuadés qu'elles donneraient le moyen de lever tous les doutes sur la véritable interprétation à donner aux expériences si importantes de M. Mitscherlich.

En considérant la facilité avec laquelle l'acide hippurique fournit de l'acide benzoïque sous l'influence de divers agens, on se trouve naturellement porté à soupçonner quelque rapport de composition entre cette substance et l'acide que nous venons de décrire sous le nom d'acide cinnamique. Nous avons donc repris son étude dans l'espérance qu'elle pourrait jeter quelque lumière sur les causes de la conversion en un même produit de ces deux corps, si différens, d'ailleurs, dans leur mode de formation.

L'analyse de l'acide hippurique a été faite par M. Liebig; mais ce chimiste ayant négligé, dans cette analyse, une correction très importante, nous avons cru néces-

saire de la répéter, et, en effet, nous sommes arrivés à une formule fort différente de la sienne.

I. 0,400 acide hippurique donnent 0,872 acide carbonique.

II. 0,400 id. donnent 0,876 d'acide carbonique et 0,180 d'eau.

0,530 id. donnent 35 cm. cb. azote à 12° et 0,747 ; le gaz étant humide.

III. 0,426 id. donnent 28 cm. cb. azote à 12° et 0,755.

0,357 id. donnent 0,782 acide carbonique et 0,166 eau.

	I.	II.	III.
Carbone.....	60,3	60,5	60,5
Hydrogène...	»	4,9	5,1
Azote.....	»	7,7	7,7
Oxigène.....	»	26,9	26,7
		100,0	

Ces analyses qui ont été faites sur des produits provenant de sources différentes, conduisent à la formule suivante :

C^{36}.....	1377,3	60,9
H^{18}.....	112,5	4,9
Az^{2}.....	177,0	7,8
O^{6}.....	600,0	26,4
	2266,8	100,0

Nous avons pris en outre la capacité de saturation de cet acide au moyen du sel d'argent ; voici les données de nos expériences :

I. 0,439 hippurate d'argent séché à 120° dans le vide ont donné 0,164 d'argent métallique ; ou bien :

Acide hippurique.....	60,0
Oxide d'argent.....	40,0
Hippurate d'argent....	100,0

II. 0,429 hippurate d'argent ont donné 0,161 argent métallique ; c'est-à-dire :

Acide hippurique....	59,8
Oxide d'argent.....	40,2
	100,0

La première expérience aurait donné 2176 pour le poids atomique de cet acide et la seconde 2158 ; ce qui conduirait à la formule $C^{36} H^{16} Az^{2} O^{5} + H^{2} O$. En la comparant à celle de l'acide cinnamique $C^{36} H^{14} O^{3} + H^{2} O$, on voit qu'elle renferme le même nombre d'atomes de carbone et à peu près le même nombre d'atomes d'hydrogène, circonstances qui ne sont pas sans intérêt quand on réfléchit à leur conversion commune et si facile en acide benzoïque.

Or, nous pensons d'après nos essais, que, dans l'action que le chlorure de chaux exerce sur l'un et l'autre de ces deux corps, en même temps qu'il se forme de l'acide benzoïque il se produit de l'acide formique, ce qui permet de se rendre compte de la manière d'agir de cet agent.

Soit, en effet, l'acide cinnamique

	$C^{36} H^{16} O^{4}$
Il se produit de l'acide benzoïque	$C^{28} H^{12} O^{4}$
Et il reste	$C^{8} H^{4}$

$C^{8} H^{4} O^{6}$ représenterait de l'acide formique. Il s'est donc fixé dans cette réaction six atomes d'oxigène.

Prenons maintenant l'acide hippurique

$$C^{36} H^{18} Az^2 O^6$$

en soustrayant $C^{28} H^{12} \quad O^4$ pour l'acide benzoïque,

il restera $C^8 \; H^6 \; Az^2 \; O^2$

En supposant qu'il se fasse de l'ammoniaque $H^6 \; Az^2$, il restera $C^8 \; O^2$, formule à laquelle il faudra ajouter à la fois de l'oxigène et de l'eau, c'est-à-dire O^2 et $H^4 \; O^2$ pour obtenir $C^8 \; H^4 \; O^6$, c'est-à-dire pour faire de l'acide formique.

L'acide hippurique serait donc transformé par l'action du chlorure de chaux en acide benzoïque, acide formique et ammoniaque qui s'unirait aux acides précédens. L'acide nitrique agirait sans doute de la même manière.

Si les réactifs en usage pour reconnaître la présence de l'acide formique ne nous ont pas induits en erreur, nous sommes portés à croire que les choses se passent ainsi. En traitant, en effet, soit l'acide cinnamique, soit l'acide hippurique par le chlorure de chaux, en saturant les liqueurs et en les faisant chauffer avec du nitrate d'argent ou un sel de mercure, nous avons constamment obtenu une précipitation très notable d'argent ou de mercure métalliques.

Il existerait donc une différence essentielle dans la transformation de ces deux acides en acide benzoïque et acide formique : l'acide cinnamique subirait cette conversion au moyen d'une fixation d'oxigène seulement, et l'acide hippurique au moyen de la fixation d'une certaine quantité d'oxigène et d'eau.

Mais les chimistes qui ont eu l'occasion de préparer l'acide hippurique ont pu s'apercevoir de la

difficulté qu'on éprouve à éviter que l'urine de cheval ne se modifie par l'évaporation, au point de fournir au lieu d'acide hippurique, de l'acide benzoïque pur ou du moins un mélange des deux acides. Ainsi, quand l'évaporation a marché un peu vite pendant quelques instans, l'acide hydrochlorique ne précipite plus que de l'acide benzoïque : cet accident nous est arrivé plusieurs fois, malgré les soins que nous mettions à l'opération, et il paraît bien vraisemblable qu'en annonçant qu'on retirait de l'acide benzoïque de l'urine des animaux herbivores, MM. Fourcroy et Vauquelin ne s'étaient pas trompés, ainsi que le pense M. Liebig, et que l'acide qu'ils ont obtenu et décrit, était bien de l'acide benzoïque et non pas de l'acide hippurique.

Or, cette transformation, opérée dans des circonstances aussi simples, et qui semble se produire plutôt au moyen d'une hydratation que par une absorption d'oxigène, ne peut s'accorder avec les calculs précédens qu'autant qu'il se formerait un produit particulier qui n'aurait pas été reconnu. Quant à l'acide cinnamique, il ne présente rien de semblable; on peut le faire bouillir impunément ou le distiller sans qu'il subisse d'altération.

L'action destructive qu'exerce le chlorure de chaux sur l'acide hippurique, action qui n'a pas été signalée jusqu'ici d'une manière assez précise, doit, ce nous semble, engager les chimistes à renoncer à l'emploi de ce réactif pour purifier l'acide hippurique, ainsi qu'on le pratique ordinairement : nous avons obtenu de l'acide hippurique très blanc et très pur, en reprenant simplement par l'alcool le précipité formé par l'acide hydrochlorique dans l'urine du cheval suffisamment rappro-

chée, et en le faisant cristalliser plusieurs fois, après l'avoir traité par un peu de charbon animal.

P. S. L'analyse de l'acide hippurique qu'on vient de lire a été communiquée à l'Académie des Sciences le 11 août de cette année. Dans une Note imprimée dans le XXXIIe volume du *Journal de Poggendorf*, page 573, et qui porte la date du 18 août, M. Liebig annonce, sans donner les détails de ses analyses, qu'il vient de trouver pour la composition de l'acide hippurique $C^{36} H^{18} Az^{2} O^{6}$, et pour celle de l'hippurate d'argent :

61,09	d'acide,
38,91	d'oxide d'argent.
100,00	

Cette analyse de l'acide hippurique libre confirme donc la nôtre; quant à la différence bien légère qui existe entre nos deux analyses de l'hippurate d'argent, elle exige de nouvelles expériences dont nous nous occupons.

Les raisons qui nous ont portés à reprendre l'examen de l'acide hippurique, nous ont engagés à faire aussi l'analyse de l'acide sébacique à l'occasion de l'étude des corps que nous venons de décrire.

Cet acide, dont la découverte est due à M. Thenard, se produit, comme on sait, dans la distillation des corps gras. M. Berzélius, dans son *Traité de chimie*, en ayant égard à l'aspect et aux propriétés générales de ce corps, l'a considéré comme identique avec l'acide benzoïque.

L'acide dont nous avons fait l'analyse, a été préparé par M. Lecanu, qui a bien voulu le sacrifier à nos ex-

périences analytiques. Il était parfaitement blanc et jouissait de tous les caractères d'un corps pur.

I. 0,244 acide sébacique ont donné 0,488 acide carbonique et 0,186 eau.

II. 0,108 id. ont donné 0,236 acide carbonique et 0,088 eau. Ce qui établit pour sa composition :

Carbone.....	60,28	60,4
Hydrogène...	9,21	9,0
Oxigène.....	30,51	30,6
	100,00	100,0

Ces nombres se rapportent à la formule suivante :

C^{20}.....	765,2	59,8
H^{18}.....	112,5	8,8
O^{4}.....	400,0	31,4
	1277,7	100,0

Une portion d'acide sébacique ayant été convertie en sébacate neutre d'ammoniaque, qui s'est parfaitement dissous dans l'eau, on l'a précipité par le nitrate neutre d'argent. On a obtenu un sel, qui a été lavé et exprimé, puis desséché à 120°, dans le vide. Ce sel a fourni les résultats suivans :

0,238 ont donné 0,122 argent métallique.

0,202 id. 0,103 id.

La première de ces expériences indiquerait 1184 pour le poids atomique de l'acide sébacique anhydre; la seconde donnerait 1188.

L'analyse de l'acide libre montre qu'il était hydraté, et en retranchant de $C^{20}\ H^{18}\ O^{4}$, un atome d'eau $H^{2}\ O$, reste $C^{20}\ H^{16}\ O^{3}$ qui doit représenter l'acide anhydre.

Or, dans ce cas, le poids atomique serait égal à 1165,2, ce qui s'accorde avec l'analyse du sel d'argent, autant que l'on peut l'attendre d'un essai fait sur d'aussi petites quantités de matière.

On voit que ces analyses détruisent toute l'analogie qui paraissait exister entre l'acide benzoïque et l'acide sébacique, et qu'elles font rentrer ce corps dans la classe des acides gras volatils.

Sur un Hydrate d'Essence de Térébenthine ;

PAR MM. J. DUMAS ET E. PÉLIGOT.

Le composé dont il est ici question s'étant offert dans des circonstances assez variées, il nous a paru digne de l'attention des chimistes.

M. Julia Fontenelle nous ayant remis quelques cristaux bien nets recueillis dans de l'essence de térébenthine, nous les avons soumis à l'analyse. 0,287 ont fourni 0,295 eau et 0,662 acide carbonique, ce qui représente :

Carbone.....	63,8
Hydrogène.....	11,4
Oxigène.....	24,8
	100,0

M. Bonastre avait observé de son côté des cristaux prismatiques comme les précédens dans de l'essence de basilic (*ocymum basilicum*). 0,285 de ceux-ci ont donné 0,297 eau et 0,657 acide carbonique ; soit :

Carbone.....	63,8
Hydrogène.....	11,5
Oxigène.....	24,7
	100,0

Enfin, en examinant les essences qui existent au laboratoire du Jardin des Plantes, nous avons trouvé un flacon d'essence de *cardamomum minus* au fond duquel se trouvaient rassemblés de nombreux cristaux incolores et prismatiques comme les précédens. Nous les avons purifiés par expression. 0,213 de ceux-ci ont fourni 0,493 acide carbonique et 0,220 eau; soit :

Carbone.....	64,0
Hydrogène.....	11,4
Oxigène.....	24,6
	100,0

Ces nombres coïncident presque avec ceux que donne la formule suivante :

C^{40}	1530,4	63,6
H^{44}.....	275,0	11,4
O^{6}.....	600,0	25,0
	2405,4	100,0

On peut traduire cette formule par la formule rationnelle $C^{40} H^{32} + H^{12} O^{6}$.

Si ces trois substances sont identiques, comme nous le pensons, l'hydrate qui les constitue doit se retrouver dans une multitude de circonstances. Si elles sont seulement isomériques, leur étude exigerait des matériaux plus abondans que ceux dont nous avons pu disposer. Notre seul but en publiant ces analyses est d'appeler l'attention des chimistes sur un produit mal connu et digne de leur intérêt.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	762,83	+ 7,5	90	762,65	+12,4	66	762,14	+11,8	70	762,58	+ 9,8	90	+12,4	+ 3,8	Couvert.	S. O. faible.
2	762,65	+ 7,6	85	761,75	+11,6	68	760,90	+11,7	60	761,00	+ 5,2	95	+11,7	+ 6,6	Nuageux.	S.
3	760,78	+ 3,6	86	760,14	+12,0	80	759,47	+14,7	66	760,82	+10,8	88	+14,7	+ 1,4	Nuages clairs.	S.
4	763,20	+ 9,2	86	762,50	+17,2	75	761,23	+17,4	62	761,04	+11,2	88	+17,4	+ 7,5	Nuageux.	S.
5	758,84	+13,8	92	756,90	+18,0	70	755,38	+19,6	60	754,58	+16,4	80	+19,6	+12,0	Nuageux.	S.
6	754,20	+14,6	95	754,24	+15,4	95	753,74	+15,8	90	753,52	+14,6	96	+15,8	+14,6	Pluie fine.	S. S. O. fort.
7	749,76	+14,6	85	748,60	+18,2	80	747,90	+18,0	70	749,02	+13,8	86	+18,2	+13,6	Couvert.	S.
8	748,96	+11,6	96	748,00	+12,8	86	747,28	+13,2	76	746,80	+10,6	90	+13,2	+10,0	Couvert.	S.
9	744,67	+ 9,8	85	743,80	+12,8	75	743,90	+14,0	68	745,53	+10,9	90	+14,0	+ 7,0	Nuageux.	S. E.
10	748,42	+10,2	98	749,23	+12,2	80	750,24	+12,2	78	752,32	+10,5	95	+12,2	+ 9,0	Couvert, brouillard.	N. E.
11	756,78	+ 9,2	85	757,32	+10,2	80	757,65	+ 9,2	83	759,62	+ 7,8	87	+10,2	+ 7,2	Couvert.	N. N. E. fort
12	759,80	+ 4,2	78	759,20	+ 6,6	76	759,15	+ 7,5	66	759,53	+ 5,6	78	+ 7,5	+ 4,2	Couvert.	N. E.
13	760,20	+ 1,6	75	760,07	+ 2,3	72	759,27	+ 4,6	64	760,97	+ 0,8	78	+ 4,6	+ 0,8	Couvert.	N. E.
14	762,62	— 1,4	82	762,63	+ 1,0	74	762,13	+ 1,5	70	762,95	— 0,2	75	+ 1,5	— 2,2	Légers nuages.	N.
15	764,64	— 1,4	85	764,36	+ 2,2	80	764,06	+ 4,8	75	765,40	+ 2,8	83	+ 4,8	— 2,6	Beau.	N. E.
16	765,87	+ 4,7	98	765,12	+ 6,8	94	764,11	+ 8,6	90	764,10	+ 7,8	92	+ 8,6	+ 3,6	Couvert.	N.
17	762,53	+ 6,3	88	761,54	+ 8,2	80	760,17	+ 9,2	76	759,44	+ 8,0	84	+ 9,2	+ 5,9	Pluie fine.	N. O.
18	758,63	+ 8,6	96	758,95	+ 8,9	65	758,66	+ 8,6	60	760,32	+ 4,0	78	+ 8,9	+ 4,0	Nuageux.	N.
19	760,60	— 0,6	82	759,40	+ 2,5	64	758,02	+ 3,5	53	757,25	+ 0,6	60	+ 3,5	— 1,0	Beau.	N. fort.
20	753,11	— 0,9	75	752,16	+ 1,2	56	751,07	+ 1,6	75	750,16	+ 0,6	74	+ 1,6	— 1,6	Légers nuages.	E.
21	752,20	+ 1,9	90	752,05	+ 6,5	84	751,43	+ 8,0	64	751,40	+ 5,0	96	+ 8,0	+ 0,6	Beau.	S. E.
22	748,70	+ 6,7	98	748,20	+ 8,9	98	747,71	+12,0	98	749,55	+10,0	99	+12,0	+ 5,6	Couvert.	S. E.
23	753,47	+ 9,1	100	754,40	+ 9,4	93	754,40	+ 9,6	90	757,50	+ 5,0	96	+ 9,8	+ 5,0	Couvert, brouillard.	S.
24	757,50	+ 5,4	100	756,80	+ 6,5	94	756,04	+ 6,4	92	755,50	+ 6,4	90	+ 6,5	+ 4,8	Couvert, brouillard.	N. E.
25	753,64	+ 3,9	90	752,92	+ 4,4	87	752,34	+ 4,6	87	753,03	+ 3,8	93	+ 4,6	+ 3,8	Couvert, brouillard.	N. E.
26	753,05	+ 3,0	94	753,40	+ 3,2	94	753,25	+ 3,2	90	754,67	+ 3,4	90	+ 3,4	+ 3,0	Couvert, brouillard.	N. O.
27	758,00	+ 4,4	82	758,20	+ 5,8	80	758,27	+ 5,9	63	759,33	+ 0,2	90	+ 5,9	+ 0,2	Couvert, brouillard.	N.
28	755,13	+ 2,4	90	753,80	+ 3,2	85	750,21	+ 4,6	80	747,02	+ 5,4	84	+ 5,4	+ 1,6	Couvert, brouillard.	S. E.
29	746,30	+ 8,2	86	746,17	+ 9,7	76	745,64	+10,4	60	746,25	+ 6,8	90	+10,4	+ 6,8	Nuageux.	O. S. O. fort.
30	748,30	+ 7,6	94	750,65	+ 9,9	82	750,58	+ 9,0	66	754,80	+ 5,4	90	+ 9,9	+ 5,4	Nuageux.	O.
1	755,43	+10,2	90	754,78	+14,3	77	754,22	+14,9	70	754,72	+11,4	90	+14,9	+ 8,6	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	760,48	+ 3,0	84	760,07	+ 5,0	74	759,43	+ 5,9	71	759,97	+ 3,8	79	+ 6,0	+ 1,8	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 1,150
3	752,63	+ 5,3	92	752,66	+ 6,7	88	751,99	+ 7,4	79	752,91	+ 5,1	92	+ 7,6	+ 3,7	Moyennes du 21 au 30	Terrasse, 1,035
	756,18	+ 6,2	89	755,84	+ 8,7	80	755,21	+ 9,4	73	755,87	+ 6,8	87	+ 9,5	+ 4,7	Moyennes du mois, + 7,1.	

Mémoire sur l'Electricité produite par le Frottement;

Par M. E. Peclet.

Dans ce travail, je me suis proposé de déterminer l'influence des différentes circonstances physiques qui accompagnent la production de l'électricité, par le frottement dans l'air, de deux corps dont l'un au moins est mauvais conducteur; c'est-à-dire, l'influence de la vitesse, de la pression, de l'étendue des surfaces de contact, de l'espèce de frottement, de l'état de la surface des corps, de leur épaisseur et de leur nature.

Je commencerai par décrire les appareils dont je me suis servi.

L'appareil de frottement devait être tel qu'on pût à volonté faire varier la pression, et changer les frottoirs. La disposition qui m'a paru la plus convenable, consiste en une machine électrique à cylindre (machine de Nairne), dans laquelle le frottoir se trouve placé sur le point le plus élevé du cylindre; il est garni de deux plaques mobiles entre des guides verticaux isolés qui lui permettent d'obéir aux inégalités du cylindre; la pression est produite par des poids placés sur le frottoir. C'est à l'aide de cet appareil que j'ai fait mes premières expériences; mais les inégalités du cylindre et la grande surface du conducteur avaient souvent une influence qui laissait beaucoup d'incertitude sur les résultats, comme je l'indiquerai plus loin. Pour les éviter j'ai remplacé le cylindre soufflé par un cylindre arrondi et poli sur le

tour, j'ai supprimé les grands conducteurs, et n'ai laissé subsister qu'un peigne métallique communiquant avec l'électromètre par un fil de cuivre recouvert de taffetas ciré. Les figures 1 et 2 représentent deux projections verticales de l'appareil. A, est le cylindre en verre recouvert aux extrémités d'une couche épaisse de gomme laque sur une largeur de deux pouces; ce cylindre est mastiqué sur un axe en fer *cc*, les surfaces *bcd* sont également recouvertes d'un grand nombre de couches de vernis; cet axe repose sur des coussinets isolés et peut être mis en mouvement à l'aide de la manivelle B; D est le frottoir dont les appendices ÉE s'engagent dans les guides F; GG sont des tiges en fer destinées à recevoir les poids mobiles H; I est une tige en verre fixe qui supporte le peigne K; au point L se trouve fixé le fil de cuivre recouvert de taffetas ciré qui communique avec l'électromètre. Toutes les tiges de verre sont recouvertes de gomme laque.

Quant à l'électromètre, j'avais d'abord pensé à me servir d'une balance de Coulomb, mais j'en fus détourné par le temps que chaque opération aurait exigé. Je préférai me servir d'un électromètre à pendule au moyen duquel on peut suivre les variations de tensions qui surviennent quand on modifie les circonstances du frottement, et qui d'ailleurs produit un effet permanent, qu'on peut prolonger autant qu'on veut, condition qui rend cet instrument bien plus avantageux que ceux dans lesquels la mesure repose sur des effets presque instantanés.

L'électromètre devait satisfaire aux deux conditions suivantes :

1° Le pendule fixe et le pendule mobile devaient être formés d'une substance conductrice, et devaient recevoir l'électricité par l'axe même de rotation ;

2° Le cadran et tous les corps qui font partie de l'appareil devaient être symétriques par rapport à l'axe de rotation jusqu'à une distance qui excède celle à laquelle les pendules le plus fortement électrisés agissent sur ces corps ; et l'observateur devait être placé à une distance au moins égale.

C'est d'après ces principes que j'ai fait construire l'électromètre dont je me suis servi dans mes expériences.

Cet instrument se compose (fig. 3) d'une tige en cuivre *ab* de $0^m,75$ de longueur renfermée dans un tube de verre épais couvert de gomme laque ; elle est terminée au point *a* par une boule garnie d'un anneau auquel vient aboutir un fil de cuivre recouvert de taffetas ciré qui communique avec le peigne de la machine. Au point *b* se trouve une autre boule dans laquelle se monte à vis une tige cylindrique d'un petit diamètre, d'acier trempé et poli, à laquelle les deux pendules sont suspendus ; cet axe de rotation est terminé par une boule *c*. *ef* est une plaque de cuivre circulaire garnie d'une douille *gh*, glissant à frottement dur sur le tube de verre qui environne la tige *ab* ; cette plaque porte une division en 400 parties ; sur le tube de verre est mastiquée une douille en bois *ik*, qui entre à frottement dur dans une autre pièce de bois terminée par une surface de révolution autour de *ab*, et supportée par une tige de verre pleine *op* couverte de gomme laque, cette dernière est fixée sur un pied en bois *gr*, garni de trois vis destinées à établir l'horizontalité de l'axe de rotation *bc*. Chaque

pendule est formé d'une paille mince, terminée d'un côté par une boule de moelle de sureau, et de l'autre par un fil de cuivre contourné en hélice qui enveloppe l'axe de rotation *bc*. Un des pendules est fixe. Le cadran *ef* doit être placé à une distance des pendules assez grande pour qu'il n'exerce pas sur eux une influence sensible, ou du moins pour que cette influence ne puisse pas faire glisser sur l'axe de rotation le pendule mobile, parce que le frottement des hélices de suspension gênerait la marche du pendule mobile. Une distance de 15 à 20 centimètres est plus que suffisante, quoique à cette distance il y ait encore une action sensible; mais alors la résultante des actions étant perpendiculaire au cadran, n'a aucune influence pour augmenter ou diminuer la déviation. Les pendules devaient se trouver à des distances beaucoup plus grandes des corps environnans; car j'ai reconnu que les corps, même les plus mauvais conducteurs, agissaient d'une manière sensible à 30 centimètres. Le support en verre de l'instrument a été placé à 40 centimètres, et l'orifice à travers lequel on observe la déviation était placé à 1 mètre 50. Pour se servir de l'instrument, on commence par rendre la tige *ab* sensiblement horizontale à l'aide des vis de rappel du pied *pq*; ensuite au moyen d'un fil à plomb, on dirige verticalement le pendule fixe, en tournant l'axe de suspension qui entre à frottement dans la boule *b*. Après quoi il ne reste plus qu'à placer l'orifice *a* du diaphragme dans le prolongement de l'axe *bc*; on y parvient facilement en faisant varier la position de cet orifice, jusqu'à ce que la boule *c* se projette au centre de la boule *b*.

La première chose dont je me suis occupé a été de re-

connaître si l'instrument dans les mêmes circonstances donnait toujours les mêmes indications. Pour cela j'ai employé des frottoirs de différente nature, je donnais au cylindre un mouvement uniforme ; après chaque minute, j'observais la déviation des pendules et je déchargeais le conducteur. Dans mes premières expériences, j'obtenais souvent des résultats qui différaient notablement les uns des autres, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Je cherchai alors, en multipliant les expériences, à découvrir la cause de ces anomalies. Elle provient : 1° du dérangement que peuvent éprouver le frottoir, le peigne, et le pendule mobile ; 2° de la déformation du frottoir ; 3° des variations de l'état hygrométrique de l'air.

Dans l'appareil dont je me suis servi, le frottoir n'est retenu que par des guides verticaux entre lesquel il peut se mouvoir librement ; il arrive alors, si le cylindre n'est pas horizontal, que le frottoir glisse suivant la pente du cylindre, et ce changement de position donne naissance à deux causes d'erreur ; d'abord par le changement de position de la zône du verre qui se trouve électrisée, par rapport au peigne, et ensuite par une légère courbure de l'arête du cylindre qui empêche le frottoir de porter de la même manière dans toutes les positions. L'influence des changemens de position du peigne est aussi facile à concevoir ; les variations parallèlement à l'axe du cylindre, produisent évidemment les mêmes effets que les mouvemens en sens contraire du frottoir ; et les mouvemens qui tendent à éloigner ou à rapprocher le peigne du cylindre, ont évidemment pour effet immédiat de diminuer ou d'augmenter la déviation des

pendules. Dans les expériences avec un cylindre de verre soufflé, les variations de distances des pointes au verre, qui se renouvelaient à chaque révolution, produisaient dans le pendule mobile des oscillations, d'une très grande amplitude pour les petites vitesses et les temps humides, qui rendaient alors toute observation impossible. Je n'insisterai pas sur l'influence de la variation de position du point de suspension du pendule mobile, elle est trop évidente; je dirai seulement que cette variation provient toujours de ce que l'axe de rotation n'est pas horizontal.

Les causes d'erreur que je viens de signaler peuvent être détruites, en fixant invariablement le support des pointes, en rendant le cylindre mobile parfaitement horizontal, ainsi que l'axe de suspension des pendules. Mais, pour être encore plus assuré de l'immobilité du frottoir, quand on en fait varier la charge, ou quand, par de grandes vitesses, l'appareil est un peu ébranlé, il sera bon de commencer par déterminer dans quelle direction le frottoir tend à glisser, et de placer un arrêt destiné à s'opposer à ce mouvement; il faudrait éviter d'en placer un de chaque côté, parce qu'il pourrait en résulter un frottement, qui s'opposerait, en partie du moins, à l'effet des poids, quand on fait varier la pression.

Enfin, quant à l'influence des variations de l'état hygrométrique de l'air, il n'y a aucun moyen de s'y opposer; il faut seulement ne comparer entre elles que des expériences faites à des époques très rapprochées.

J'ai supposé que l'on n'observait que lorsque le frottement avait déjà duré un certain temps; car à l'origine

même du frottement, il y a un accroissement continu de déviation qui tient à plusieurs causes dont je parlerai bientôt.

Je rapporterai quelques séries d'expériences faites sur divers corps en prenant toutes les précautions que je viens d'indiquer. Après chaque observation il y avait interruption, on déchargeait le conducteur, et on reprenait la même vitesse, pendant une minute. Ces différentes séries ont été faites à des époques différentes, et plusieurs avec des pendules différens ; c'est pourquoi les chiffres des séries relatives à un même frottoir ne sont pas les mêmes.

Coussin en papier cuivré frottant sur un cylindre de verre.

Déviations successives	38	37,6	38	38,2	38	38,6	37,8	38	38	38 38,2 38,5.
» »	58	58	57,5	57,5	57	57	57,5	58	58.	
» »	52,5	52,8	53	53,2	53,8	53	53	53.		
» »	54	54,5	54,5	54,5	54	54,7	55	54,5.		

Coussin en cuir.

Déviations successives	60,5	59,8	59,8	59,8	60,8	60,8	60	60	60 60,2 60,5 60.

Coussin en taffetas gommé.

Déviations successives	62	61,5	62	62	61,5	61,5	61	61,5	61,8 61,8 62 61,8.

Il résulte de ces expériences et de beaucoup d'autres que je n'ai point rapportées, qu'en prenant les précautions convenables, l'instrument donne toujours sensiblement les mêmes indications, dans les mêmes circonstances.

Il existe cependant encore une autre cause d'erreur dont il est bon d'être prévenu ; on remarque quelquefois que les déviations varient très peu autour de deux nombres qui diffèrent entre eux souvent de plusieurs degrés, par exemple, avec un frottoir en cuivre, j'ai obtenu les nombres suivans :

53 50 53,5 53 53,5 50 50 52,5 53

Mais en observant attentivement les mouvemens du pendule, on reconnaissait qu'il s'élevait rapidement à 50° où il semblait rester stationnaire, et quand il dépassait cette limite il s'élevait presque subitement à 53°. Il était évident, d'après cela, que ces irrégularités tenaient à quelques inégalités de l'axe de rotation, ou de la suspension du pendule ; aussi en changeant un peu de place ce pendule mobile, j'obtins les nombres suivans :

52,5 52,5 53 53 53 53.

Quand on s'aperçoit à la marche du pendule, qu'il éprouve une petite résistance, on peut le faire franchir cet obstacle, en approchant la main de son extrémité ; mais alors la distribution électrique, que la présence de la main y a opérée, ne disparaît pas instantanément à cause de l'imparfaite conductibilité de la paille, et la déviation, pour devenir stationnaire, exige souvent plus d'une minute, et alors cette déviation devient presque toujours identique à celle qu'on a obtenue par l'ascension du pendule ; quelquefois cependant elle en diffère de 1° à 2°. Il faut alors prendre la demi-somme de ces deux écarts. J'ai voulu à plusieurs reprises, pour éviter ces anomalies, employer un mode plus sensible de suspen-

sion, mais je tombais dans un inconvénient plus grave, le pendule oscillait beaucoup plus facilement, les erreurs devenaient plus grandes.

Après avoir ainsi étudié les appareils dont je devais me servir, il y avait deux choses à faire : 1° déterminer la tension du conducteur connaissant la déviation ; 2° déterminer le rapport entre la tension du cylindre et celle du conducteur : occupons-nous d'abord du premier objet.

Si on pouvait négliger l'électricité qui recouvre les tiges des pendules, et ne considérer que celle des boules qui les terminent, les quantités d'électricité de chacune d'elles seraient proportionnelles à la puissance $\frac{3}{2}$ du sinus de la moitié de la déviation. Mais on ne peut pas négliger l'électricité des tiges, et il faudrait même avoir égard à la variation de distribution que ces électricités éprouvent par leur influence mutuelle, suivant la déviation, ce qui, dans l'état actuel de la science, est tout à fait impraticable. Alors j'ai eu recours à la balance de Coulomb pour déterminer les quantités d'électricité correspondant à un certain nombre de déviations, et à une méthode graphique d'interpolation, pour en déduire celles qui correspondent aux degrés intermédiaires. Mais, comme je n'ai pu faire aucun usage de cette table, je ne l'ai pas rapportée.

Quant au rapport de la tension du verre et de celle du conducteur, il faut d'abord remarquer, que si ce dernier ne perdait rien par l'air et les supports, et si le cylindre conservait la même tension, les extrémités des pointes auraient des tensions nulles, et chaque point du conducteur aurait une tension constante pour la même charge du cylindre et qui varierait proportionnellement à celle de ce dernier. Mais si on suppose, ce qui existe

toujours, qu'il y a une perte par l'air et les supports, lorsque la déviation sera constante, les pointes verseront à chaque instant sur le cylindre des quantités d'électricité parfaitement égales et de signe contraire à celle que le conducteur perd par l'air et les supports; et il est facile de voir que le rapport de l'épaisseur de la couche électrique du cylindre à celle d'un point quelconque du conducteur ne sera pas un nombre constant, même dans les circonstances les plus favorables. En effet, il résulte des expériences de Coulomb, que, pour les petites tensions, la perte à chaque instant est proportionnelle à la pression contre l'air, c'est-à-dire au carré de l'épaisseur de la couche; de sorte que, quand la tension du cylindre augmentera, celle du conducteur augmentera aussi, mais moins rapidement. Ainsi le rapport entre l'épaisseur de la couche électrique du conducteur et celle du cylindre est un nombre variable, et par conséquent, dans l'appareil dont je me suis servi, on ne peut pas déduire les tensions du cylindre, des déviations des pendules, à moins que les déviations soient peu différentes et qu'elles aient été observées à des instans peu éloignés. Mais, je n'ai jamais eu besoin de déterminer ce rapport, et d'après la nature des résultats auxquels j'ai été conduit, il a toujours suffi de reconnaître si, dans des circonstances données, il y avait ou non variation dans la tension du cylindre.

Ces préliminaires terminés, je me suis occupé de chercher l'influence des différentes circonstances qui accompagnent le frottement, et d'abord l'influence du temps.

Influence du temps, la vitesse et la pression restant constantes.

Les expériences qui ont eu pour objet l'influence du temps ont été faites de la manière suivante : le frottoir étant soumis à une pression constante, on donnait au cylindre un mouvement uniforme qui se prolongeait souvent au delà d'une demi-heure. A l'origine du mouvement, on observait la déviation après 15″, et ensuite seulement à des intervalles d'une minute.

Il résulte des expériences faites sur un grand nombre de corps, tels que le papier nu, le papier couvert de cuivre, d'étain, d'argent, d'or, l'étain en feuilles, les diverses étoffes de soie, de laine, de coton, le taffetas ciré, le cuir, etc., que la déviation va constamment en croissant pendant un certain temps, après lequel elle reste sensiblement constante, quelle que soit d'ailleurs la vitesse, pourvu que cette vitesse ne change pas.

Voici les résultats de quelques expériences. Celles qui sont relatives à un même corps frottant ont été faites à des époques différentes, et quelques unes avec des pendules différens. Les nombres indiquent les déviations observées à chaque minute, à partir de la cinquième.

Frottoir en satin.

31 31,4 31 31,1 30,5 30,5 30,7 30,8 31 31 31 31,2 31 31 31 31 31.

41,5 41,8 41,8 42,2 42,1 42,1 42 42 42 42 41,8 41,5 42 42 41,8 42 42.

38 37 37 37 36,5 37 36,6 37 37 37,5 37 37 37 37 37.

Frottoir en papier cuivré.

44 43,8 44 43,5 44 44 43,8 44,2 44 43,8 44 44 44,2
43,8.

Cette permanence s'établit quelquefois après la première minute; d'autres fois elle exige un temps beaucoup plus long, et même 7 minutes. Il faut, dans ces expériences, avoir le plus grand soin qu'aucune des parties de l'appareil n'éprouve le moindre dérangement, et ne jamais employer les corps qui s'altèrent par le frottement, du moins d'une manière sensible.

L'accroissement de déviation, qui se manifeste toujours à l'origine du frottement et qui cesse à une certaine époque, provient de causes assez nombreuses. D'abord il faut un certain temps pour que le conducteur se mette en équilibre de tension avec le cylindre; ensuite, pour les corps mauvais conducteurs, l'électricité de signe contraire à celle dont se charge le cylindre exige aussi un certain temps pour passer dans le sol, et, par conséquent, pour ces corps le cylindre n'arrive que progressivement à son maximum de tension. Ces deux influences sont rendues évidentes par l'expérience suivante.

En observant la déviation dès l'origine du mouvement, et après chaque minute, on a obtenu avec un frottoir en satin les nombres suivans :

56 57,5 57,9 59,5 60 60,2 60,3 60 60,2,

et ensuite en déchargeant le conducteur,

59,5 60,3 60 60,2;

et en déchargeant le conducteur et le cylindre avec une frange métallique,

58 59,5 60,2 60 60,3.

Ainsi, pour ce frottoir, il a fallu 5 minutes pour arriver au maximum de tension; une seule pour établir l'équilibre entre le verre et le conducteur, et deux pour recharger à la fois le verre et le conducteur.

Mais une autre cause, souvent beaucoup plus influente, est la déformation qu'éprouve la surface du frottoir pendant les premiers instans seulement du frottement. Cette déformation se manifeste d'une manière bien évidente sur tous les corps à surface plucheuse, tels que certaines peaux, le molleton, la pluche de soie.

Il est probable aussi que la chaleur développée par le frottement n'est pas sans influence; mais elle doit être très faible; d'abord, parce que, à quelques exceptions près, je n'ai jamais observé une élévation de température bien notable sur le cylindre mobile, et ensuite, parce que la chaleur développée par le frottement n'agit pas toujours de la même manière sur l'électricité produite. Elle l'augmente pour certains corps et la diminue pour d'autres : or, comme dans les premiers instans du frottement, il y a toujours accroissement de tension, il faut nécessairement, si la chaleur intervient, que son influence soit dominée par d'autres agissant toujours pour produire un accroissement de tension.

Influence de la vitesse.

Dans les expériences que je vais rapporter, je donnais

au cylindre de la machine des vitesses différentes en effectuant une révolution dans 8, 4, 2 et 1 battemens d'une bonne montre. Avec un peu d'habitude, on parvient facilement à obtenir une grande uniformité dans le mouvement ; nous verrons, d'ailleurs, qu'une petite erreur dans l'estimation de ces vitesses serait sans influence.

Dans les premières expériences faites avec une machine de Nairne, j'avais été conduit à ce résultat.

Pour tous les métaux, le papier, le cuir, les étoffes de soie, frottés sur le verre sous une pression quelconque, mais constante, et avec des vitesses comprises entre 1 et 8, 1° les oscillations du pendule mobile sont d'autant plus petites que l'air est plus sec ; 2° les écarts moyens vont en croissant avec la vitesse, mais d'autant moins que l'air est moins humide ; 3° quand l'air est très sec, le pendule ne fait point d'oscillations, et la déviation est indépendante de la vitesse. D'où j'avais conclu que, dans tous les cas, la vitesse était sans influence, et que les variations qu'on observe ordinairement proviennent de la perte d'électricité par le conducteur et par le verre dans le trajet du frottoir aux pointes. Mais ces expériences n'avaient été faites qu'un très petit nombre de fois ; et il était difficile de les répéter, à cause de l'état de sécheresse de l'atmosphère qu'elles exigent. Il était cependant indispensable de les reprendre de nouveau, d'opérer sur d'autres corps, et de s'assurer de l'exactitude de cette loi. Il fallait, pour cela, soustraire, du moins en partie, l'appareil à l'influence de l'air en diminuant l'étendue du conducteur, et employer des cylindres mobiles parfaitement ronds, afin d'éviter les oscillations produites par

les variations de distance du cylindre aux pointes. Ces conditions sont satisfaites dans le nouvel appareil.

Je vais maintenant donner les résultats que j'ai obtenus avec un certain nombre de corps en employant le dernier appareil; mais j'ai fait à la manière d'opérer une modification que je dois d'abord indiquer. Lorsque, à chaque changement de vitesse, on interrompt le mouvement et qu'on décharge le conducteur, il faut un temps souvent assez long pour arriver à la permanence de déviation. Pour abréger ce temps, je n'arrête point le mouvement, et je passe successivement par toutes les vitesses croissantes et décroissantes, en prolongeant le même mouvement jusqu'à ce que le pendule soit bien stationnaire. Cette méthode est beaucoup plus expéditive que la première, elle permet de repasser un grand nombre de fois par la même vitesse en partant d'une vitesse plus petite ou plus grande, et, quand chacune d'elles est suffisamment continuée, on n'a point à craindre que le pendule conserve une position différente de celle qu'il prendrait en partant du repos. C'est, d'ailleurs, ce dont je me suis assuré par des expériences directes.

Dans les tableaux suivans, les flèches indiquent l'ordre dans lequel les chiffres ont été obtenus.

	Déviations correspondantes aux vitesses.				
	1	2	4	8	
Papier cuivré : cylindre de verre.	→ 57	58	58,5	58,5	→
	← 59	59	59	58,5	←
	→ 59	60	60	60	→
	← 60	60	60	60	←
	→ 60	60	60	60	→

		Déviations correspondantes aux vitesses.				
		1	2	4	8	
Papier étamé : *idem*	→	59	60	60	60	→
	←	60	60,5	60,5	60	←
	→	60	60,5	60,5	61	→
	←	60,5	61	61	61	←
	→	61	61	61	61	→
Idem	→	70	72,5	72,5	72,5	→
	←	72,5	72,5	72,5	72,5	←
	→	72,5	73	73	73	→
	←	73	»	»	73	←
	→	73	»	»	73	→
	←	73	»	»	73	←
Papier argenté : *idem*	→	73	73,5	73,5	74	→
	←	73	73,5	73,5	74	←
	→	73,5	74	74	74	→
	←	73,5	74	74	74	←
	→	73,5	74	74	74	→
Plomb : *idem*	→	72	72	72	72,5	→
	←	72	72	72,5	72,5	←
	→	72,5	72,5	72,5	72,5	→
	←	72,5	72,5	72,5	72,5	←
Satin : *idem*	→	55	56	57	57	→
	←	57	57	57	57	←
	→	57	57	57	57	→
	←	57	57	57	57	←
Peau de mouton du côté uni : *idem*	→	60	60	60,5	60	→
	←	60	60	60	60	←
	→	60,5	60	60,5	60	→
Taffetas ciré : *idem*	→	60	61	61,5	61,5	→
	←	61	62	62	62	←
	→	61	61,5	62	61,5	→
Velours noir : cylindre de résine	→	10	10,5	10,5	11	→
	←	10,5	10,5	10	11	←
	→	10,5	10	10,5	11	→
	←	10,5	10,5	10,5	11	←
Satin : cylindre de résine	→	41	41,5	42	42	→
	←	41	41	41,5	42	←
	→	41	41,5	41,5	42	→
	←	41	41	41,5	42	←
Peau de mouton côté uni : cylindre recouvert de taffetas ciré	→	17	17,5	17,5	18	→
	←	17,5	17,5	17,5	18	←
	→	17,5	17,5	18	18	→
	←	17,5	17,5	17,5	18	←

		Déviations correspondantes aux vitesses.				
		1	2	4	8	
Peau de mouton côté uni : cylindre recouvert de taffetas ciré.....	→	27,5	27,5	27,5	28	→
	←	27,5	27	27,5	28	←
	→	27,5	27,5	27,5	28	→
	←	27,5	27,5	28	28	←
Satin : *idem*.....	→	50	50,2	50,5	50,5	→
	←	50	50	50,5	50,5	←
	→	50	50	50	50,5	→

Les expériences précédentes ont été faites dans des circonstances atmosphériques favorables. Quand l'air est humide, la déviation croît avec la vitesse, mais d'une quantité très petite, qui s'élève rarement au delà de 1 à 2°.

J'ai eu soin, dans ces expériences, de m'assurer que la permanence observée ne provenait pas d'un obstacle qui s'opposait à l'ascension du pendule. J'ai employé pour cela deux moyens : 1° j'ai augmenté la déviation en approchant un corps conducteur de l'extrémité du pendule mobile, et je l'ai toujours vu revenir sensiblement au point de départ ; 2° j'ai changé les boules qui terminent le pendule, alors la permanence s'est établie sur un autre point de l'échelle. La deuxième série relative au papier étamé a été faite immédiatement après la première ; seulement les boules des pendules ont été remplacées par de plus petites.

J'ai aussi reconnu, par des expériences nombreuses, que cette permanence de déviation subsiste également pour les grandes et les petites pressions.

Dans les expériences que je viens de rapporter, la déviation ayant été souvent considérable, on pourrait sup-

poser que la permanence observée ne provient pas de ce que la tension du cylindre en quittant le frottoir est constante, mais de ce que, pour les grandes déviations, les accroissemens de tension sont très petits par rapport à ceux des vitesses. Mais il n'en est pas ainsi, car, pour certains corps, la permanence se maintient avec de petites déviations. D'ailleurs, en augmentant le poids des boules des pendules, on peut, pour tous les corps, obtenir des déviations aussi petites qu'on veut, et toujours la permanence subsiste pour les vitesses comprises entre 1 et 8.

On pourrait croire aussi que la permanence provient de ce que le conducteur, ou le cylindre, ou tous les deux, prennent, pour les petites vitesses, une tension qui ne peut plus être dépassée, à cause de la conductibilité de l'air et des supports. Mais il est facile de reconnaître que ces suppositions sont inadmissibles : en effet, la permanence ne peut pas provenir d'un maximum de tension du conducteur; car, s'il en était ainsi, ce maximum serait le même pour tous les corps à des instans suffisamment rapprochés; et c'est ce qui n'est pas. Par exemple, en employant successivement des frottoirs de satin et de peau, les permanences se sont établies pour le premier, à 41°,5, et pour le second, à 27°, et cependant l'état de l'air n'avait pas changé, car le frottoir en satin a reproduit de nouveau la même déviation 41°,5. D'ailleurs, en éloignant les pointes, on peut donner au conducteur une tension aussi petite qu'on veut, sans qu'elle change sensiblement avec la vitesse.

Il est également impossible d'admettre que la permanence en question provient d'un maximum de tension

développée sur le verre par les petites vitesses, et qui subsisterait pour les grandes vitesses, malgré un accroissement d'électricité, à cause de la conductibilité de l'air et des supports; car 1° la partie libre du cylindre de verre est séparée de la partie découverte de l'axe métallique par une surface de plus de 20 centimètres, recouverte d'une épaisse couche de gomme laque, et, par conséquent, il est impossible d'admettre une perte sensible d'électricité par ces surfaces; et j'ajouterai que depuis les expériences rapportées plus haut j'ai fait recouvrir le cylindre de verre de gomme laque de chaque côté sur une étendue de 2 pouces; que j'ai couvert de vernis toutes les tiges de verre de l'appareil, et que j'ai toujours obtenu les mêmes résultats, même en employant des frottoirs n'ayant que 3 centimètres de largeur, pour lesquels la partie du cylindre frottée, se trouvait isolée de chaque côté par une zône de verre de près de 10 centimètres, et au delà par des zônes couvertes de gomme laque de plus de 20 centimètres; 2° La perte totale par l'air et les supports est très petite quand l'air est sec; car s'il en était autrement, cette perte croissant avec le temps augmenterait avec la vitesse, et par suite la déviation augmenterait avec la vitesse, ce qui n'est pas. 3° Enfin, s'il y avait un accroissement de tension dû à la vitesse, on ne pourrait pas expliquer la permanence de déviation par la perte due à l'air et aux supports, attendu que cette perte, augmentant avec la tension, laisserait toujours subsister des tensions croissantes que l'électromètre devrait indiquer, surtout quand les déviations sont très petites.

Ainsi, on ne peut élever aucun doute sur le fait que

constatent les expériences rapportées précédemment.

Mais la permanence dont il s'agit ne se maintient plus quand les vitesses sont très petites. Par exemple, souvent, pour des vitesses inférieures à la moitié de la plus petite de celles employées ordinairement, la déviation diminue avec la vitesse, et d'autant plus, que l'air est plus humide; la raison en est évidente. Il est très probable que pour des vitesses très grandes qui produiraient un grand dégagement de chaleur, la déviation varierait aussi, mais pas de la même manière, ni dans le même sens, pour tous les corps, comme nous le verrons plus loin.

Tous les corps ne se comportent pas cependant comme ceux que j'ai examinés jusqu'ici; il en est qui produisent des déviations qui croissent rapidement avec la vitesse. Je vais en indiquer quelques uns, en donnant seulement les déviations correspondantes aux vitesses extrêmes 1 et 8.

	Déviations correspondantes aux vitesses extrêmes.	
Pluche de soie vieille : cylindre de verre...	35	37
Pluche de soie neuve : *idem*.....	41,5	45
Liége : *idem*.....	43	45
Idem : *idem*.....	32	35
Drap ; *idem*.....	34,5	36
Peau de mouton du côté plucheux : *idem*...	25	40
Molleton de coton : *idem*.....	11	20
Toile de coton : *idem*.....	27,5	43
Toile de fil : *idem*.....	16	34

Pour les cinq premiers corps, les variations de déviation sont encore très petites, surtout en considérant qu'elles correspondent à des différences de vitesses très

considérables ; mais, comme ces variations ont toujours lieu dans le même sens, on ne peut les attribuer ni à l'humidité de l'air, ni à des erreurs d'expériences. D'ailleurs, les variations pour les derniers sont très grandes : il était donc important d'en découvrir la cause.

Le grand nombre de corps pour lesquels les variations de déviation sont nulles, ne permettait pas de douter que la loi ne fût générale, et que les anomalies présentées par certains corps ne fussent dues à quelques causes particulières produites par les variations de vitesses. En examinant quelles peuvent être ces causes, on en trouve deux : 1° le développement de la chaleur, 2° la neutralisation de l'électricité du cylindre par les aspérités du frottoir au delà des points de contact.

La chaleur ne peut pas produire les anomalies dont il est question ; car, comme je l'ai déjà annoncé, elle agit d'une manière différente sur les corps bons et mauvais conducteurs ; elle tend à produire un accroissement de tension pour la soie et une diminution pour la peau.

Voyons si l'influence de la partie du frottoir qui dépasse le contact peut rendre compte de ces décroissemens de déviation. D'abord, il est évident que les aspérités qui se trouvent sur le frottoir doivent neutraliser une partie de l'électricité du cylindre, d'autant plus petite, que la vitesse est plus grande. Il suffit de suivre le mouvement que l'électricité imprime à ces filamens, et surtout d'observer dans l'obscurité les points lumineux qui les terminent, pour ne conserver aucun doute à cet égard ; mais cette influence doit être d'autant plus grande que le corps sera meilleur conducteur, et que les filamens de sa surface seront plus longs et plus flexibles :

c'est, en effet, ce qui arrive. Les étoffes de fil et de coton produisent des déviations beaucoup plus grandes que les étoffes de soie de même structure. Au reste, j'ai reconnu, par plusieurs expériences, que l'on pouvait, à volonté, sur certains corps, produire ou faire disparaître les anomalies dont il est question en rendant lisse ou plucheuse la partie du frottoir qui dépasse le contact.

Cette influence des aspérités des surfaces se présente quelquefois pour les corps dont les surfaces paraissent les plus lisses, tels que le papier nu et couvert de différens métaux, mais, en général, elle est très faible.

Jusqu'ici j'ai supposé que le cylindre restait constamment chargé, du moins qu'il ne perdait que ce qui se disséminait dans l'air par sa surface et celle du conducteur; mais, quand on décharge constamment le cylindre par un système de pointes ou une frange métallique communiquant avec le sol et placée du côté opposé à l'électromètre, on trouve, pour tous les corps mauvais conducteurs, 1° que, pour la même vitesse, la déviation est plus petite; 2° que la déviation décroît avec la vitesse, d'autant plus, que le corps conduit plus mal l'électricité : par exemple, un frottoir en satin, qui, par la méthode ordinaire, donnait 60° de déviation, a produit, avec les franges, et pour des vitesses 1, 2, 4, 8, les déviations suivantes :

⇒	34	31	28	25	⇒
⇐	34	31,5	28	25,5	⇐
⇒	35	31	28	26	⇒
⇐	35	31	28	26	⇐

Ce phénomène s'explique facilement en considérant que, le cylindre étant constamment déchargé, l'électricité qui le recouvre en sortant du frottoir provient uniquement de la dernière friction, et doit être égale à celle de signe contraire qui s'écoule dans le sol à travers le frottoir. Quand le frottoir est formé d'un corps bon conducteur, il laisse écouler à chaque instant toute l'électricité qui peut se développer; mais quand il est mauvais conducteur, il n'en est plus ainsi, et il est facile de voir que la tension du cylindre, dans ce dernier cas, doit être plus petite que dans le premier et diminuer avec la vitesse.

Enfin, pour terminer ce qui est relatif à la vitesse, il fallait examiner le rapport de la quantité d'électricité produite à la vitesse de rotation. Voici le moyen dont je me suis servi pour cela. J'ai placé à une certaine distance du conducteur une boule métallique communiquant avec le sol, dont j'ai fait varier la distance au conducteur jusqu'à ce qu'il se manifestât une étincelle à chaque tour, le mouvement étant uniforme. J'ai alors reconnu que si on change la vitesse, l'étincelle part également à chaque tour, quelle qu'elle soit, d'ailleurs. Or, la décharge du conducteur ayant toujours lieu sous la même tension, il est clair que le cylindre fournit toujours la même quantité d'électricité à chaque rotation, et, par suite, que la quantité d'électricité produite dans le même temps est proportionnelle à la vitesse. Ces expériences exigent que les surfaces métalliques en regard, entre lesquelles s'effectuent les explosions, soient parfaitement polies; car les moindres aspérités produisent des jets continus qui détruisent la régularité des décharges, et suffisent quel-

quefois pour décharger le conducteur quand la distance est un peu grande. Pour éviter cet inconvénient, je me suis servi d'une bouteille de Leyde, dont l'armure intérieure communiquait avec le conducteur, et l'armure extérieure avec le sol et avec une tige garnie d'une boule, qu'on pouvait approcher plus ou moins de l'armure intérieure; alors, pour une petite distance des boules, la décharge n'avait lieu qu'après un certain nombre de tours, nombre que j'ai toujours trouvé indépendant de la vitesse.

Ce résultat n'est vrai, cependant, que pour les frottoirs qui conduisent bien l'électricité, tels que les métaux, le papier, le cuir, etc. pour les corps mauvais conducteurs, les décharges ne se manifestent qu'après des nombres de tours qui croissent avec la vitesse. On en conçoit facilement la raison après ce que nous avons dit sur l'effet produit par un accroissement de la vitesse pour les corps mauvais conducteurs quand le cylindre est constamment déchargé.

En résumant ce qui précède, nous devons admettre que la vitesse est sans influence sur le développement de l'électricité; que les anomalies que l'on rencontre proviennent de l'humidité de l'air, des aspérités des surfaces ou de l'imparfaite conductibilité des corps, et que celles qui se présenteraient probablement pour des vitesses beaucoup plus grandes que celles que j'ai employées proviendraient du dégagement de chaleur.

Influence de la pression.

Dans les expériences que j'ai faites avec la machine à

cylindre soufflé, et plus tard avec la nouvelle machine, je faisais varier la vitesse à chaque pression; cette méthode exigeait beaucoup de temps. Mais aussitôt qu'il eut été bien démontré que la vitesse était sans influence, du moins sur la plupart des corps, je me bornai à faire varier la pression sous une vitesse constante sans interrompre le mouvement, en ayant soin, pour chaque pression, de prolonger le mouvement un temps suffisant, et de revenir un grand nombre de fois à la même pression, en partant d'une pression plus grande ou plus petite. Dans ces expériences, comme dans toutes les autres, j'ai souvent changé le poids des boules des pendules, et augmenté momentanément la déviation pour reconnaître si le pendule n'éprouvait pas de résistance à son mouvement. Je vais rapporter une très petite partie de mes expériences, les flèches indiquent dans quel sens on a fait varier la pression, et l'ordre dans lequel les chiffres ont été obtenus.

DÉSIGNATION des frottoirs.	Déviations correspondantes aux pressions.						
	1k,2	2k,2	4k,2	6k,2	8k,2	10k,2	
Papier blanc sur cylindre de verre	→ 40	50	57	59	60,5	60,5	→
	← 45	58	60,5	60,5	60,5	60,5	←
	→ 46	58,5	62	62	62	62	→
	← 46	60	62	62	62	62	←
	→ 46	60	62,5	62	62	62	→
Idem	→ 62,5	62,5	62,5	63	64,5	64,5	→
	← 64,5	64,5	64	64	64	64,5	←
	→ 64,5	64,5	64,5	64,5	64,5	64,5	→
	← 64,5	64,5	64,5	64,5	64,5	64,5	←
Papier cuivré sur cylindre de verre . . .	→ 60	61	60	60	59,8	60	→
	← 60,2	60,5	60	60	60	60	←
	→ 60,2	60	60,3	60,3	60,2	60	→
	← 60,2	65,2	60	60,2	60,2	60	←
Idem	→ 56,2	56,5	56,8	57	57	57	→
	← 57,2	57	57	57,3	57	57	←
	→ 57	57,3	57	57,5	57	57	→
	← 57	57	57,5	57	57	57	←

DÉSIGNATION des frottoirs.	Déviations correspondantes aux pressions.						
	1k,2	2k,2	4k,2	6k,2	8k,2	10k,2	
Papier étamé sur cylindre de verre . . .	→ 67	69	70	70	70	70	→
	← 67	69,8	70,3	70	70	70	←
	→ 67	69,8	70,8	70,8	70,8	70	→
	← 67	69,8	70,8	70,8	70,8	70,3	←
Idem	→ 60	59,8	59,8	59	59	60	→
	← 60,8	60,2	60,5	60,5	50	60	←
	→ 60,8	60,8	61	61	61	60,8	→
	← 61	61	61	61	61	60,8	←
Papier argenté sur cydre de verre	→ 71,5	73	74	73,8	73,2	73,2	→
	← 71,5	73	73,8	73,8	74	74	←
	→ 71	72,5	74	74	74	74	→
	← 71	72,5	73,5	73,8	73,8	73,8	←
	→ 71	72	73,9	74	73,9	73,8	→
	← 71	72	73,5	73,5	73,5	73,5	←
Plomb laminé sur cylindre de verre . . .	→ 56	58,8	59,5	59,7	59,7	59,7	→
	← 57	59	59,7	59,7	59,7	59,7	←
	→ 57	60	60,2	60	60	60	→
	← 57	60	60	60	60	60	←
Idem	→ 68	70,8	72,5	72,5	72,5	72,8	→
	← 69	72,8	72,5	72,8	72,5	72,8	←
	→ 69	72,5	72,8	72,8	72,5	72,8	→
	← 69	72,5	72,8	72,8	72,8	72,8	←
Peau de mouton du côté plucheux sur cylindre de verre. .	← 51,5	51	51	50,5	50	50	←
	→ 51,5	52,5	52,5	52,5	52,5	53	→
	← 52,5	53	53	53	53	53	←
	→ 52,5	53	53	53	53	53	→
Peau de mouton du côté uni sur cylindre de verre.	→ 60,2	60,8	60,5	60	60	60	→
	← 60,2	60,8	60,8	60,8	60,8	60,8	←
	→ 60,6	61	61	61	61	60,8	→
	← 60,6	61	61	61	61	61	←
	→ 60,8	61	61	61	61	61	→
Taffetas ciré sur cylindre de verre. . .	→ 47	58	60	60	60	61	→
	← 47	59	61	61,5	61	61	←
	→ 47	58,5	60	60,4	60,4	61	→
	← 46,5	59	60,4	60,4	60,4	60,4	←
Idem	← 50	50,5	51	52	56	58	→
	→ 50	60	60	60,2	60	58	←
	← 50	60	60,2	60,2	60	60	→
	→ 50	60	60	60	60	60	←
Idem	→ 70	71,5	75,5	75,5	75,5	75,5	→
	← 70,5	72	74,5	75,5	75,5	75,5	←
	→ 71	72,5	75,5	75,5	75,5	75,5	→
	← 71	72,5	75,5	75,5	75,5	75,5	←

DÉSIGNATION des frottoirs.	Déviations correspondantes aux pressions.						
	1k,2	2k,2	4k,2	6k,2	8k,2	10k,2	
Satin bleu mince sur cylindre de résine. .	→ 51	53,5	55,2	56	56,8	56,8	→
	← 51	54	57	57	57	56,8	←
	→ 51	54,5	56	56,5	57	57,2	→
	← 51	54,5	57	57	57	57,2	←
	→ 51,5	54,5	57	57,3	57	57	→
Idem	→ 60,2	61	61	61,8	62	62	→
	← 60,2	62	62	62,2	62	62	←
	→ 60	62	62	62	61,8	62	→
	← 60	62	62	62,2	62,3	62	←
Idem	→ 37	41,5	43,5	44,2	44,5	45,8	→
	← 38	45,8	45,8	45,8	45,8	45,8	←
	→ 38	45	45,8	45,8	45,8	46	→
	← 38,5	45,5	45,8	46	46	46	←
	→ 38,5	45,5	45,8	46	46	46	→
Idem	→ 48	51	55	57	60	64	→
	← 59	61	62	63,8	64	64	←
	→ 59	60,2	61,8	62,8	63	64	→
	← 59	61,8	63,8	63,8	64	64	←
	→ 59	61,8	63,8	64	64	64	→
Satin bleu à l'envers sur cylindre de verre.	→ 62	65	66	67,2	70	70	→
	← 69,8	70	70	70	70	70	←
	→ 69,8	69,5	69,8	69,8	70	70	→
	← 69	70	70	70	70	70	←
Satin noir épais sur cylindre de verre .	→ 46	53	57	59	59	60,2	→
	← 48	58	60,3	61	60,8	60,2	←
	→ 48,5	58	60,3	60,8	60,8	60,8	→
	← 48	58	60,3	60,3	60,8	60,8	←
	→ 48	58	60,3	60,3	60,8	60,8	→
Pluche de soie sur cylindre de verre . . .	→ 32	39	43	44	45,8	47,8	→
	← 35	42	44,8	47,8	47,8	47,8	←
	→ 35	42	44,8	47,5	47,5	47,5	→
	← 35	42	45	47,5	47,5	47,5	←
Liége sur cylindre de verre.	→ 21,5	24	25,5	26,5	28	31	→
	← 29,5	30,5	31,5	31	30,5	31	←
	→ 29,5	31	33	33	33	33,5	→
	← 29,5	31	32,5	33	32,5	33	←
	→ 29,5	31	33	33,5	33	33	→
	← 30	31,5	33	33	33,5	33	←
Drap sur cylindre de verre	→ »	30,5	34	35	40	44	→
	← »	»	40,5	43	44	44	←
	→ »	»	40,5	43,5	44	44	→
	← »	»	42	44	44	44	←
Molleton de coton sur cylindre de verre. .	→ 15	15	15,5	15,5	15,5	15,5	→
	← 17	16,5	16	16	15,5	15,5	←
	→ 17	16,5	17	17	17	17	→
	← 17	17	17	17	17	17	←

DÉSIGNATION des frottoirs.	Déviations correspondantes aux pressions.						
	1k,2	2k,2	4k,2	6k,2	8k,2	10k,2	
Toile de coton sur cylindre de verre . . .	→ 26,5	26,5	26,5	26	26,5	26,5	→
	← 27,5	27	26,5	26,5	26,5	26,5	←
	→ 27,5	27,5	28	27,5	27	27	→
	← 27,5	27,5	27,5	27,5	27	27	←
Toile de lin sur cylindre de verre	→ 12	12	12	13	13,5	14	→
	← 15,5	15	15	15	15	14	←
	→ 15,5	16	16	16,5	16,5	16,5	→
	← 16,5	16	16	16,5	16,5	16,5	←
	→ 16,5	16	16	16,5	16	16	→
Pluche de soie sur cylindre de résine. . .	← »	»	40	40	38,5	38	→
	→ »	»	40	40	40	40	←
	← »	»	40	40	40	40,2	→
	→ »	»	40	41	41	41,2	←
	← »	»	41	41	41	41,2	→
Idem	→ 41,5	41,5	42	41	40,5	40,5	→
	← 39	41	41,5	41,5	41	40,5	←
	→ 39	41,5	40,5	40,5	40,2	40,5	→
Satin sur cylindre de résine.	→ 40,5	40,8	41,5	42	42	42	→
	← 41,3	41,8	41,8	41,5	41,5	42	←
	→ 41,8	42	42	42	42	42	→
Idem	→ 40	40	40,2	40,2	40,2	40,2	→
	← 42	41,5	41	40,5	40,2	40,2	←
	← 42	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	→
	→ 42	41,8	41,5	41,5	41,5	41,5	←
Satin à l'envers sur cylindre de résine. . .	→ 16,8	18,5	18,5	18,5	17,5	17,5	→
	← 16,8	18,5	18,5	19	19,2	19,2	←
	→ 14,5	16,5	17,5	18	18,5	19,2	→
	← 14,5	16,5	17,5	17,8	17,8	18	←
Maroquin sur cylindre de résine	→ »	»	23,8	25	26	26,5	→
	← »	»	26,8	25,2	26,5	26,5	←
	→ »	»	26,2	26,5	28	28	→
	← »	»	28	28,5	28	28	←
Peau de mouton sur cylindre de résine .	→ »	»	28,3	26	30	30,5	→
	← »	»	30	30,2	30,8	30,5	←
	→ »	»	30	30,2	30,5	30,5	→
	← »	»	30	30	30,2	30,2	←
Pluche de soie sur cylindre de taffetas ciré.	→ »	28	29,5	29,5	29,5	29	→
	← »	28	29,5	29,5	29,5	29,5	←
	→ »	29.5	30	30	29,5	29,5	→
Taffetas ciré sur cylindre couvert de satin	→ 33	39	45	48	50	50	→
	← 50,5	51	51	51	51	50	←
	→ 50,5	52	52	52	55	55	→
	← 54,8	55	55	55	55	55	←
	→ 54,8	55	55	55	55,2	55	→

DÉSIGNATION des frottoirs.	Déviations correspondantes aux pressions.						
		1k,2	2k,2	4k,2	6k,2	8k,2	10k,2	
Papier doré sur cylindre de verre	→	66,8	66,5	66,5	66,5	66	65,8	←
	←	66,8	66,2	66,5	66	66,5	65,8	→
	→	66,5	66	66	66,5	66,5	65,8	←

Il résulte évidemment de toutes ces expériences que, pour les corps sur lesquels j'ai opéré et au delà d'une certaine limite, la pression est sans influence sur la tension de l'électricité développée.

Mais on pourrait faire à ces expériences les objections dont nous avons parlé lorsqu'il a été question de l'influence de la vitesse. On pourrait penser que la permanence de déviation provient de la grandeur des déviations, ou d'une espèce de maximum de tension qui s'établit ou sur le conducteur ou sur le cylindre pour les petites charges, et qui se maintient malgré l'accroissement d'électricité développé avec les accroissemens de charge, par la seule conductibilité de l'air et des supports ; des expériences analogues à celles que nous avons rapportées précédemment prouvent que ces suppositions ne sont pas admissibles.

D'abord la permanence ne provient pas de la grandeur de la déviation. Car en augmentant le poids des boules des pendules, la permanence s'établit pour des déviations aussi petites qu'on veut. Elle ne provient pas de la haute tension du conducteur, car s'il en était ainsi, dans des instans très rapprochés, la déviation serait la même pour tous les corps, ce qui n'existe pas; par exemple, avec le molleton, la toile de coton, le gros de Naples, le satin noir, le maroquin, j'ai obtenu des permanences à 33,5

— 50 — 55 — 61,5 — 66 — et 64°, et le premier frottoir à la fin des expériences a donné de nouveau le même chiffre, ainsi l'état de l'air n'avait pas changé; d'ailleurs en éloignant les pointes, on diminue la tension du conducteur, et l'expérience démontre qu'on peut obtenir à volonté, pour un même corps, la permanence sous une déviation quelconque. Elle ne provient pas non plus de la haute tension du cylindre; car les différens corps devraient produire la même déviation, ce qui n'est pas. D'ailleurs, comme je l'ai déjà dit en parlant de l'influence de la vitesse, l'étendue des surfaces couvertes de gomme laque qui isolent la partie libre du cylindre, ne permettent pas de supposer qu'elles laissent écouler une quantité sensible d'électricité. Et enfin, si on supposait que l'électricité développée augmentât avec la pression, la perte par l'air et les supports croissant avec la pression, il devrait toujours rester sur le cylindre une quantité croissante d'électricité, ce que l'expérience ne confirme pas.

Dans toutes les expériences que je viens de rapporter, les variations de pression étant considérables, il était très probable, qu'un accroissement quelconque de pression ne produirait pas plus d'effet, pourvu qu'il ne fût pas de nature à désorganiser le corps. Cependant il était important de s'assurer de ce fait. Je ne pouvais pas, dans mon appareil, augmenter beaucoup la dernière charge, sans compromettre sa solidité, mais on pouvait produire un accroissement de pression en diminuant l'étendue de la surface sur laquelle elle se répartit.

Pour cela, j'ai employé deux frottoirs ayant l'un 16 centimètres sur 9 ou 144 cent. carrés; l'autre 16 centi-

mètres sur 2,5 ou 40 centimètres carrés ; ces deux frottoirs garnis de papier cuivré, argenté, étamé, de satin de cuir, de taffetas ciré, ont sensiblement donné les mêmes déviations pour des charges comprises entre 1200 gr. et 10200 gr. Or pour le premier sous la charge 1200, la pression par centimètre carré était de 8g,33, et pour le second sous la charge 10200, elle était de 255 grammes ; ainsi, dans ces deux frottoirs, la pression a réellement varié de 8,33 à 255 ou de 1 à 30. Ainsi, nous pouvons admettre, qu'à partir d'une certaine limite, pour tous les corps sur lesquels j'ai opéré, la déviation est indépendante de la pression.

Mais la surface du frottoir en contact apparent avec le cylindre mobile n'est jamais en contact réel que sur une portion de son étendue, du moins pour la plupart des corps, à cause des irrégularités que présente leur surface ; ce sont les points en contact réel qui frottent, qui supportent la pression et développent de l'électricité ; or le nombre de ces points et l'étendue de leur surface doit nécessairement augmenter avec la pression, et il est facile de voir que, si la somme de leur surface augmentait proportionnellement à la charge, la pression éprouvée par une même étendue en contact réel, resterait constante quelle que fût la charge du frottoir ; et par conséquent, la loi que nous avons déduite de l'expérience, n'aurait rien de réel ; mais il n'en est pas ainsi.

Lorsqu'on presse un corps contre un autre, l'accroissement de pression produit toujours deux effets distincts ; il augmente l'étendue du contact apparent, et en affaissant les aspérités dominantes, il augmente l'étendue de leur contact en même temps que de nouvelles viennent

se toucher. Les frottoirs, avec lesquels j'ai fait les expériences rapportées, étaient en bois de cormier, et leur surface inférieure avait été taillée à la lime, de manière à s'appliquer sur le cylindre le plus exactement possible; alors en les couvrant seulement de quelques peaux minces et très flexibles, ces frottoirs sous une petite charge portaient à peu près uniformément sur toute leur étendue, et la surface en contact apparent n'éprouvait pas d'accroissement sensible par la charge; par conséquent, dans ces expériences, il ne pouvait y avoir d'accroissement dans le nombre et l'étendue des points de contact que par l'affaissement des aspérités. Pour les corps couverts de filamens flexibles, l'accroissement de l'étendue du contact avec l'accroissement de pression, doit être d'abord considérable et ensuite très faible, et pour ceux qui sont peu élastiques, tels que certaines peaux, le molleton, la pluche, une grande partie du contact doit subsister par une diminution de pression. Mais pour les corps peu compressibles tels que le papier nu ou couvert de différens métaux, l'accroissement de l'étendue du contact, dû à l'affaissement des aspérités, par l'accroissement de pression, doit être évidemment extrêmement petit. D'ailleurs on peut s'en convaincre par les expériences suivantes. On sait que la réflexion totale sur la surface intérieure d'un prisme de verre, commence sous une inclinaison qui dépend des indices du verre et du milieu ambiant; par conséquent, si on met en contact avec la face d'un prisme, un corps qui le touche, sans interposition d'air, la limite de la réflexion complète n'aura plus lieu sous la même inclinaison, pour les parties de la face du prisme qui se

trouvent en contact avec l'air et avec le corps. On pourra donc reconnaître ainsi les points du corps qui sont en contact immédiat avec le verre (1). On reconnaît alors facilement que, pour tous les corps, l'étendue du contact croît avec la pression; mais que, pour le papier nu ou couvert de différens métaux en chargeant le prisme de manière que, pour chaque centimètre carré, la pression varie de 8 gr. à 260, qui sont les limites de pression employées dans les expériences, l'accroissement de l'étendue du contact est très petit. Ainsi, pour un grand nombre de corps, l'augmentation du nombre des points de contact, par l'accroissement de la charge, rend seulement moins rapide l'accroissement de pression de chacun d'eux, mais cet accroissement n'en subsiste pas moins.

Mais les points des surfaces en contact sont pressés non seulement par la charge du frottoir, mais encore par la pression de l'air; et il est nécessaire d'examiner si les poids additionnels ne sont pas toujours très petits, par rapport à la pression de l'air; car s'il en était ainsi, en admettant même que la pression exerce une influence dans la production de l'électricité, les variations dues aux charges seraient insensibles. Lorsqu'on emploie de grands frottoirs, on pourrait croire qu'il en est ainsi; mais en considérant qu'en général la surface de contact réel est toujours très petite, on comprend facilement que

(1) Les points de contact sont très apparens avec le liége et surtout le taffetas ciré; on les distingue moins bien avec le papier, les métaux et le cuir. Avec les étoffes de soie et de laine ils sont très petits, très rares et difficiles à apercevoir.

ces deux pressions sont toujours comparables, et à plus forte raison pour les petits frottoirs. D'ailleurs, l'expérience que je vais rapporter ne laissera aucun doute à ce sujet. J'ai fait construire un frottoir en bois, dont la surface inférieure avait 8 centimètres de longueur sur 2 millimètres de largeur, elle était ajustée avec assez de soin pour que, étant recouvert d'un seul cuir mince et d'une feuille de papier, et pressé par le poids du frottoir seulement, elle s'appliquât exactement sur le cylindre de verre. Ce frottoir pour des charges totales de 2 kil. et de 10 kil, ayant donné sensiblement les mêmes indications, si nous admettons que toute la surface était en contact réel, ce qui est le cas le plus défavorable, cette surface étant de 1 cent. 6, la pression totale y compris celle de l'air aurait varié de 3 kil. 6 à 11 kil. 6.

En résumant cette discussion, on voit que la loi qui résulte des expériences rapportées plus haut, et qui consiste en ce que les déviations sont indépendantes des pressions brutes exercées sur le frottoir, subsiste encore quand on considère les pressions éprouvées par les points réellement en contact; c'est-à-dire, que ces points éprouvent toujours un accroissement de pression correspondant à celui de la charge, malgré l'augmentation de leur nombre, et que la permanence de déviation ne provient pas de ce que les pressions résultant de la charge sont très petites par rapport à celle de l'air qui s'y joint toujours; car pour les petits frottoirs, et pour les charges des expériences, c'est au contraire cette dernière qui est très petite par rapport à l'effet de la charge.

J'ai fait quelques expériences pour essayer de recon-

naître la loi de l'accroissement de tension en fonction de la pression, quand les charges sont très petites, mais je n'ai obtenu que des résultats tellement discordans, que j'ai cru inutile de les rapporter. J'attribue ces effets à l'accroissement du nombre et de l'étendue des points de contact et aux changemens de courbure qu'éprouve la surface frottante au delà du contact. Et je pense que la tension permanente qu'on observe toujours au delà d'une certaine limite de pression, provient de ce qu'alors les différentes circonstances du contact n'éprouvent que de faibles variations.

Toutes les expériences que j'ai faites sur l'influence de la pression ne m'ont pas toujours donné des résultats identiques avec ceux que j'ai rapportés. Certains corps ont quelquefois présenté des anomalies, que je ne dois pas passer sous silence.

Je vais rapporter les plus saillantes, en me bornant aux chiffres obtenus dans la dernière série des charges croissantes.

Désignation des frottoirs.	Déviations correspondantes aux pressions.					
	$1^k,2$	$2^k,2$	$4^k,2$	$6^k,2$	$8^k,2$	$10^k,2$
Papier cuivré sur cylindre de verre.....	57,5	57,5	57,5	57	56,5	56
Papier étamé : *idem*.....	64,5	64	63,5	63	62,5	62
Papier argenté : *idem*.....	63	62,5	62	62	61	60
Papier doré : *idem*.....	68,5	69	68	67,5	67	66,5
Taffetas : *idem*.....	54,5	55	57	57,5	58	58,5
Pluche de soie : *idem*.....	54	55,5	56,5	57	57,5	58
Satin : *idem*.....	45	45,5	46	46,5	46,5	47
Drap : *idem*.....	»	61	61,5	62	63	64
Taffetas ciré : *idem*.....	70	71	71,5	72	73	74

Ces anomalies se sont présentées assez souvent, en

général plus faibles, mais toujours dans le même sens pour les mêmes corps. En comparant à l'aide du tableau dont j'ai parlé p. 345, les quantités d'électricités correspondantes à ces déviations, aux pressions, on reconnaît facilement que ces anomalies sont en général très petites et qu'elles ne peuvent pas infirmer la loi constatée par un si grand nombre d'expériences. Mais il était important de découvrir et les circonstances physiques dans lesquelles elles se développaient, et la cause immédiate de leur production. Quant au premier point, je n'ai rien pu reconnaître de positif; on les observe avec des frottoirs à grandes et petites surfaces, avec des coussins durs ou très élastiques, enfin dans des circonstances qui paraissent identiques avec celles où on ne les aperçoit pas, mais qui certainement en diffèrent par quelques points qui m'ont échappé. Mais il n'en est pas de même de la cause immédiate des variations de déviation.

Ces variations, comme je l'ai déjà dit, quand elles se manifestent, sont toujours dans le même sens pour les mêmes corps, et il résulte du tableau précédent qu'elles sont en sens contraire pour les corps bons conducteurs et pour les conducteurs imparfaits. Ces lois auxquelles je n'ai jamais trouvé d'exceptions me firent soupçonner que les anomalies en question étaient dues à la chaleur développée par le frottement. Pour vérifier cette conjecture, j'ai pris une tige de verre que j'ai frottée avec différens corps, d'abord sans développer de chaleur sensible, et ensuite de manière à rendre le tube brûlant, et j'ai déterminé dans quel sens variait l'électricité développée sur le verre, en approchant la tige d'un électromètre à lames d'or, chargé d'électricité de même signe,

jusqu'à ce que les lames soient revenues au parallélisme. La distance à laquelle la tige de verre devait être amenée pour produire cet effet, permettait d'apprécier facilement s'il y avait eu augmentation ou diminution. Voici les résultats obtenus :

Étain en feuille.	— Frotté	lentement	++
		vivement	+
Papier étamé.	»	lentement	++
		vivement	+
Papier cuivré.	»	lentement	++
		vivement	+
Papier doré.	»	lentement	++
		vivement	+
Clinquant.	»	lentement	++
		vivement	+
Plomb laminé.	»	lentement	++
		vivement	—
Toile de coton.	»	lentement	+
		vivement	—
Toile de fil.	»	lentement	+
		vivement	—
Peau.	»	lentement	++
		vivement	+
Peau de chat.	»	lentement	+
		vivement	++
Liége.	»	lentement	+
		vivement	++
Drap.	»	lentement	+
		vivement	++
Pluche de soie.	»	lentement	+
		vivement	+++

Gros de Naples.	— Frotté	lentement	+
		vivement	+++
Satin.	»	lentement	+
		vivement	

On voit à l'inspection de ces résultats que les variations résultant de l'accroissement de vitesse, de pression et de chaleur, sont pour les mêmes corps, dans le même sens que les anomalies précédentes. On ne peut pas supposer que, dans ces dernières expériences, les variations observées proviennent de l'accroissement de la vitesse et de la pression, car on ne pourrait pas expliquer le changement de la variation pour les corps bons et mauvais conducteurs; d'ailleurs, des expériences nombreuses démontrent avec la dernière évidence que la vitesse et la pression sont sans influence, et les anomalies qui nous occupent maintenant, toujours très petites ont fixé notre attention non pas par leur valeur absolue, mais par le sens qu'elles affectent toujours pour les mêmes corps.

Ainsi, il ne doit rester aucun doute que les variations obtenues dans ces dernières expériences et les anomalies en question ne soient dues au développement de la chaleur. On peut même se rendre facilement compte de sa manière d'agir; en effet, la chaleur dégagée par le frottement ne doit pas se répartir également entre les deux corps, celui qui est le meilleur conducteur doit nécessairement prendre une température inférieure à celle de l'autre; or, l'accroissement de température d'un corps tend à le rendre négatif, et le verre est positif par rapport à tous les corps sur lesquels nous avons opéré. Par

conséquent la chaleur développée par le frottement doit tendre à rendre le verre négatif par rapport aux métaux, et plus positif par rapport aux corps plus mauvais conducteurs que lui.

Le frottement dégageant toujours de la chaleur, et d'autant plus que la vitesse et la pression sont plus grandes, il semble que l'influence de la chaleur devrait toujours se manifester par les variations de vitesse et de pression. Mais il faut remarquer : 1° que, dans l'appareil dont je me suis servi, et pour les limites de vitesses et de pressions qui ont été employées, l'accroissement de température du verre, à quelques exceptions près, n'a jamais été que d'un petit nombre de degrés, comme je m'en suis assuré par des expériences directes (1) ; 2° que ce n'est pas la température commune des deux corps frottés qui agit pour faire varier la tension électrique sur un d'eux, mais seulement la différence de leur température ; on conçoit alors, que cette influence, toujours très petite, a dû être dissimulée, pour les varia-

---

(1) Ces expériences ont été faites à l'aide d'une pile thermo-électrique placée à 10 centimètres du cylindre roulant, et qui communiquait à un galvanomètre très sensible. Pour estimer la température du verre au moyen de la déviation de l'instrument, dans des expériences préliminaires, j'avais placé à la même distance de la pile un vase de verre plein d'eau chaude, de la même grandeur que le cylindre de la machine, et j'avais observé l'excès de température du vase sur l'air pour un certain nombre de déviations, et par une méthode graphique d'interpolation, j'avais déterminé les températures correspondantes aux déviations intermédiaires. La pile et le galvanomètre avaient été construits par M. Gourjon avec une grande perfection ; l'appareil était assez

tions de vitesse, par celle toujours de même signe, de l'état hygrométrique de l'air ; et que, pour les variations de pression, elle a pu l'être, en général, par l'imparfaite mobilité du pendule. Quant à la cause qui fait naître accidentellement, du moins pour tous les corps que j'ai observés, les anomalies dont il a été question, il est probable qu'elle dépend de quelques circonstances particulières du contact des deux corps, qui favorise ou la production de la chaleur ou l'inégalité de sa distribution entre eux, circonstances qu'il m'a été impossible de reconnaître.

Lorsqu'on décharge constamment le cylindre, les corps, qui conduisent mal l'électricité, présentent des anomalies faciles à expliquer. La déviation croît avec la pression, et souvent d'une quantité très considérable, comme on peut le voir par le tableau suivant :

Substances.	Déviations correspondantes aux pressions.	
	4k,200	10k,200
Toile de lin.....	46	48
Satin noir côté lisse	33	38
Satin noir envers	48	57
Gros de Naples.....	18	19
Pluche de soie.....	32	41
Drap.....	23	30
Maroquin vert.....	43	54

sensible pour qu'à 10 centimètres de distance une différence de température de 0° 4 produisît une déviation de 10°, et on pouvait facilement estimer à l'œil 1/4 du degré ; on conçoit qu'en diminuant la distance on pouvait estimer des fractions de degré inappréciables par les thermomètres ordinaires, même les plus

Ces variations résultent très probablement de ce que la pression augmente le nombre des points de contact, et rapproche les fibres de ces substances, circonstances qui, en augmentant la faculté conductrice, permettent un plus grand développement d'électricité.

Influence de la largeur du frottoir.

Les expériences suivantes ont été faites sur deux frottoirs de même longueur, de largeurs différentes, concaves, garnis de cuir et s'appliquant parfaitement sur la surface du verre. La surface du grand frottoir était de 144 centimètres, celle du second de 40 seulement.

Voici les résultats d'une expérience complète, faite avec du satin. Les charges successives sont les mêmes que dans le tableau page 361 et suivantes :

Grand frottoir.

⇒	50	56	60,8	61,3	61,8	62,8	⇒
⇐	»	»	61,5	62	62,8	62,8	⇐
⇒	»	»	61,5	62	62,5	62,8	⇒
⇐	»	»	61,5	62	62,5	62,8	⇐

Petit frottoir.

⇒	»	»	57	61,3	62	62	⇒
⇐	»	»	61	61,8	62	62	⇐
⇒	»	»	61	61,8	62	62	⇒
⇐	»	»	61	61,8	62	62	⇐

---

sensibles. Je n'ai fait avec cet instrument qu'un petit nombre d'expériences que je n'ai pas cru devoir rapporter ici, me réservant de les faire connaître plus tard quand je les aurai complétées.

Dans le tableau suivant j'ai seulement rapporté la moyenne des déviations correspondantes aux trois dernières charges, lorsqu'elles n'étaient pas parfaitement égales.

		Déviation.
Papier étamé	grand frottoir	32°,5
	petit frottoir	32 ,8
Papier cuivré.....	grand frottoir	69
	petit frottoir	69 ,5
Taffetas ciré.....	grand frottoir	63 ,5
	petit frottoir	63
Maroquin vert....	grand frottoir	64
	petit frottoir	63 ,5
Étain laminé	grand frottoir	66 ,5
	petit frottoir	66 ,5
Papier étamé	grand frottoir	66 ,2
	petit frottoir	66, 5
Drap.....	grand frottoir	26 ,5
	petit frottoir	27
Molleton de coton..	grand frottoir	24
	petit frottoir	25
Pluche de soie....	grand frottoir	51
	petit frottoir	51
(1) Toile de coton....	grand frottoir	44
	petit frottoir	45

Il résulte de ces expériences qu'un accroissement de l'étendue de la surface frottante dans le rapport de 1 à 4 est sans influence sur la déviation.

---

(1) Dans une première expérience, le grand frottoir n'avait donné que 37 et le petit 45 ; en cherchant la cause de cette dif-

Ces expériences exigent quelques précautions ; nous verrons bientôt que la courbure du corps frottant au delà des points de contact avec le cylindre, a une influence sensible sur la déviation de l'électromètre, il faut alors que, pour les frottoirs que l'on compare, les courbures des lames soient sensiblement les mêmes, on y parvient facilement par tâtonnement en lâchant plus ou moins ces lames jusqu'à ce qu'on obtienne le maximum d'effet.

On peut faire ces expériences d'une autre manière, qui démontre encore mieux le principe dont il est question ; si on prend un frottoir quelconque et qu'au lieu de relever la lame frottante, de manière à l'appliquer contre la face latérale du frottoir, on la laisse flotter sur le verre, en relevant toujours cependant l'extrémité (fig. 4); le contact pourra se trouver prolongé de plusieurs centimètres, sans que la déviation soit changée. J'ai trouvé dans mes notes les expériences suivantes :

Papier cuivré.

Contact au delà du frottoir	0 cent.	déviation	44
—	$0^c,5$	—	43,5
—	2	—	44
—	3	—	43,5

---

férence, je pensai qu'elle pouvait provenir de ce que les surfaces de la toile en contact avec le verre n'étaient pas les mêmes ; alors je retournai le tissu du grand frottoir, et j'obtins 44. Je cite ce fait pour faire voir combien l'état de la surface a d'influence.

Papier étamé.

Contact au delà du frottoir	0 cent.	déviation	58,5
—	1	—	58,5
—	2	—	59

Papier doré.

Contact au delà du frottoir	0 cent.	déviation	63,5
—	2	—	64
—	3	—	64
—	4	—	64

Papier blanc.

Contact au delà du frottoir	0 cent.	déviation	62
—	3	—	62

Satin.

Contact au delà du frottoir	0 cent.	déviation	63
—	3	—	63

Si le contact était plus considérable, il y aurait diminution de déviation, nous en verrons bientôt la raison. Il n'est même pas nécessaire dans ces expériences, qu'il y ait continuité de contact avec le verre entre la partie de lame qui se trouve sous le frottoir et celle qui est au delà. En relevant d'abord la lame et la laissant ensuite retomber sur le verre, comme l'indique la figure 5, l'effet n'est point changé.

Cette dernière expérience est importante, car elle démontre mieux que toutes celles que nous avons rapportées, que la pression et l'étendue des surfaces en contact sont sans influence. En effet, la charge du cylindre de

verre au delà du contact, provient uniquement de l'électricité développée par le contact de la partie flottante de la lame, car l'électricité acquise par le verre en sortant du contact avec le frottoir doit nécessairement disparaître en entrant sous la partie flottante de la lame, et par conséquent, en sortant de cette dernière, le cylindre ne peut avoir que celle qui lui a été rendue. D'ailleurs l'expérience suivante démontre ce fait avec la dernière évidence : une feuille de papier cuivré placée sous le frottoir et relevée devant et derrière, à la méthode ordinaire, produisait une déviation de 62°; on a piqué la feuille avec une épingle, de manière que la partie qui se trouvait sous le frottoir, était garnie d'un grand nombre d'aspérités très voisines. La déviation pour une charge de 10 kil., 200 fut réduite à 38°, alors on a fait flotter sur le verre une partie de la feuille unie, de manière que le contact fût établi sur 2 centimètres, et la déviation est de suite remontée à 62°. Le papier étamé, le satin, le taffetas ciré, ont donné les mêmes résultats. Ainsi, cette partie flottante qui, dans quelques expériences ne touchait le verre que sur une largeur d'un centimètre, et qui n'est pressée directement que par l'élasticité du papier, produit la même charge électrique sur le cylindre que la partie qui précède, qui, dans quelques expériences avait 8 centimètres de largeur, et qui était soumise à une charge de 10 kil.

Lorsque la lame se prolonge au delà du frottoir, j'ai dit que, passé une certaine limite, et pour les corps bons conducteurs seulement, il y avait diminution de déviation; on en concevra facilement la raison en observant que la courbure de la feuille, au delà du contact se trouve

électrisée par le cylindre, et que l'action exercée par cette surface sur le système des pointes, tend à y diminuer l'effet produit par le cylindre. Aussi, en plaçant les pointes sous le cylindre de verre, le contact peut être prolongé jusqu'à 8 à 10 centimètres, sans que la déviation soit changée.

Mais si on laissait complétement tomber la feuille sur le cylindre, de manière que son extrémité fût en contact avec le verre, il y aurait une diminution de déviation pour tous les corps conducteurs et même pour les différentes étoffes de soie, d'autant plus grande que l'étendue du contact serait elle-même plus grande. Voici les résultats de deux expériences faites avec du papier cuivré et du satin.

Papier cuivré.

Contact au delà du frottoir	6 cent.	déviation	18
—	5	—	19
—	4	—	20,5
—	3	—	21
—	2	—	23
—	1	—	25
—	0,5	—	27
—	0,25	—	30
La feuille relevée derrière le frottoir		—	42

Satin.

Contact au delà du frottoir	7 cent.	déviation	45
—	6	—	47
—	5	—	49
—	4	—	52

Contact au delà du frottoir	3 cent.	déviation	54
—	2	—	56
—	1	—	57
La feuille relevée droit		—	54

Ces expériences ont été répétées trois fois, et on a toujours obtenu les mêmes résultats.

Les mêmes expériences faites sur le taffetas ciré ont démontré au contraire que la déviation restait constante quelle que fût l'étendue de la partie flottante sur le verre.

Ces phénomènes s'expliquent facilement, en remarquant que le poids de la lame et les autres forces qui se développent par le contact, ne sont jamais suffisantes pour établir des points de contact assez rapprochés; alors si la lame est formée d'une substance qui conduise bien l'électricité, il y aura sous la lame une perte qui croîtra avec son étendue, et au bout une nouvelle perte provenant de l'action de l'arête qui la termine; si le corps est mauvais conducteur, mais parsemé de pointes, le même effet sera encore produit, mais il sera plus faible; si enfin le corps est mauvais conducteur et si la surface est lisse, il ne devra y avoir aucune perte.

Les expériences sur le satin, que nous venons de rapporter présentent un fait assez singulier; quand la lame flotte librement sur le verre et dépasse le frottoir d'un centimètre, la déviation est plus grande que quand la lame est relevée. Ce fait ne peut s'expliquer qu'en admettant que la perte d'électricité du cylindre par les filamens qui se trouvent dans la courbure de la lame, quand elle est relevée, est plus grande que celle que

produit une petite partie de la lame flottante. La structure du satin s'accorde très bien avec cette explication.

Influence de la courbure de la surface frottante au delà du contact.

Au commencement de mes recherches, il m'arrivait souvent d'obtenir des résultats différens, avec le même frottoir et la même lame, lorsque cette lame était formée d'un corps bon conducteur. Je ne tardai pas à reconnaître que ces différences provenaient de la courbure de la lame au delà du contact; courbure qui variait suivant que la lame était plus ou moins tendue. Voici une expérience faite sur une feuille de papier cuivré. La feuille étant bien tendue, la déviation était de 58°, en la détendant de manière à augmenter son rayon de courbure au delà du frottoir, sans augmenter sensiblement l'étendue du contact (fig. 6); la déviation s'éleva successivement jusqu'à 64°, et en lâchant davantage la feuille, elle s'appliquait sur le verre, augmentait l'étendue du contact, et jusqu'à un accroissement de contact de 3 centimètres, la déviation a été permanente à 64. Tous les corps bons conducteurs ont donné des résultats semblables.

Il résulte évidemment de là qu'il y a une influence de la courbure de la lame au point où elle quitte le verre. Pour reconnaître directement cette influence, j'ai fait construire quatre frottoirs terminés inférieurement, le premier par une surface plane, les trois autres par des surfaces convexes ayant des rayons de courbure décroissans, comme l'indiquent les figures 8, 9 et 10.

En opérant avec du papier étamé, avec la même vitesse et la même pression, j'ai obtenu les résultats suivans :

Frottoir n°	1	fig. 7	déviation	58
—	2	fig. 8	—	58
—	3	fig. 9	—	57
—	4	fig. 10	—	55

Et pour chacun de ces frottoirs, en lâchant la feuille de manière à prolonger son contact avec le verre, au delà du frottoir de quelques millimètres ou de plusieurs centimètres, on a constamment obtenu une déviation de 60°.

Les autres métaux ont donné les mêmes résultats. Mais le cuir à surface plucheuse a produit des effets opposés, la déviation a augmenté avec la courbure du frottoir; j'attribue ces derniers résultats aux filamens de la peau, qui neutralisent d'autant plus d'électricité sur le cylindre, que le frottoir est moins convexe.

Mais comme, dans ces expériences, la flexion qu'ont éprouvée les frottoirs, a dû en changer la courbure, j'ai repris ces expériences d'une autre manière.

J'ai employé quatre cylindres de fer blanc, de même longueur que les frottoirs, mais de diamètres variables, et je les ai placés successivement au delà du coussin de manière à être enveloppés par la lame frottante et à poser sur le cylindre de verre (fig. 11); alors la surface frottante se trouvait terminée par la courbure même du cylindre.

J'ai commencé par fixer les deux extrémités de la lame sur le frottoir et dans la partie flottante, j'ai placé successivement les quatre cylindres; les distances des

derniers points de contact au frottoir étaient alors variables, elles étaient de 2c,5 pour le grand cylindre, de 3,5 pour le second, de 4,0 cent. pour le troisième et de 4,4 pour le dernier. Avec le papier cuivré j'ai obtenu les résultats suivans, dans quatre opérations consécutives.

Cylindre de	5c,5 de diamètre ;	déviation	60,2
—	2 ,7	—	58
—	1 ,4	—	56,5
—	0 ,7	—	56

J'ai repris ces expériences en faisant varier pour chaque cylindre la distance des points de tangence au frottoir. Le même papier cuivré a donné les résultats suivans :

Désignation des cylindres.	Déviations correspondantes à des distances du frottoir de						
	2c	3c	4c	5c	6c	7c	8c
Cylindre de 5c,5 de diam.	60,2	60	59,8	59	57,8	56	48
— 2 ,7 —	58	57,8	58	56,8	53	47	36
— 1 ,4 —	56	56,5	55	51,8	46	42,8	34
— 0 ,7 —	52	52	52	48	46,8	41	33

Il résulte de l'inspection de ces nombres, que la déviation pour chaque courbure, reste sensiblement constante jusqu'à une distance de 4 centimètres au delà de laquelle elle diminue rapidement, et que pour la même distance, la déviation diminue avec la courbure. Il était probable que cette diminution provenait de l'action du cylindre sur le système de pointes. Pour m'en assurer, j'ai placé le peigne au dessous du cylindre de verre, afin

de l'éloigner de la lame frottante, et ma conjecture a été vérifiée, comme on peut le voir par le tableau suivant :

Désignation des cylindres.	Déviations correspondantes aux distances.		
	2c	4	8c
Cylindre de 5c,5	21,5	22	22
— 2 ,7	20,0	20,5	20
— 1 ,4	18	18	18
— 0 ,7	16,5	17	17.

Ces dernières expériences fournissent une nouvelle preuve de ce fait déjà constaté, que la largeur du frottoir est sans influence.

Ces expériences répétées avec tous les corps bons conducteurs ont donné les mêmes résultats. Avec les étoffes de soie et le taffetas ciré, on n'a obtenu aucune variation, ni en changeant les cylindres, ni en changeant les distances.

Ainsi, pour les corps conducteurs, et pour ces corps seulement, la courbure du frottoir au delà du contact a une influence sensible sur la quantité d'électricité produite ; cette quantité diminue avec le rayon de courbure.

Le fait que nous venons de constater dépend évidemment des phénomènes qui se développent à l'instant de la séparation des deux surfaces. A cet instant il y a toujours et pour tous les corps une certaine quantité de fluide neutre qui se forme aux dépens des électricités de signes contraires, que les deux corps avaient acquises par le contact et qui deviennent libres lors de la séparation ; on le conçoit facilement *à priori* ; mais on peut le reconnaître par l'expérience, en observant dans l'obscurité une ma-

chine électrique en mouvement. Les traces lumineuses qu'on remarque à l'extrémité du coussin ne peuvent provenir que de la décharge partielle des deux corps qui se séparent. La déviation produite par un corps mauvais conducteur étant indépendante de sa courbure au delà du contact, il est très probable, que pour les corps bons conducteurs, il y a une partie de cette recomposition de fluide neutre qui ne dépend pas de la courbure, et une autre qui en dépend. Et on concevra facilement l'influence de la courbure, et dans le sens indiqué par les expériences, en remarquant que le frottoir doit prendre sous l'influence de l'électricité du cylindre, une tension croissante à mesure que sa courbure diminue, et qui doit nécessairement augmenter la quantité de fluide neutre qui se reforme.

Influence de l'épaisseur.

Dans les expériences où j'ai eu pour objet de déterminer l'influence de l'épaisseur, je me suis servi d'un même frottoir sous la même charge, je donnais au cylindre la même vitesse, et je plaçais sous le frottoir des lames de la même substance et de différentes épaisseurs. J'ai opéré sur l'étain, le plomb, le papier, la peau, le satin et le taffetas ciré. Pour l'étain j'ai employé du papier étamé et des feuilles d'étain ; pour les autres corps j'ai seulement multiplié le nombre des lames.

Voici le résultat de quelques expériences :

		Déviation.
Étain.....	épaisseur 1	67
	épaisseur 40	67,5

		Déviation.
Satin	épaisseur 1	57
	épaisseur 9	57
Taffetas ciré . . .	épaisseur 1	65,5
	épaisseur 11	65,5

Ces expériences répétées à plusieurs reprises, ainsi que d'autres que j'ai cru inutile de rapporter, ayant toujours donné les mêmes résultats, j'ai dû en conclure que l'épaisseur du corps était sans influence sur l'électricité développée, du moins à partir d'une certaine limite. Cette limite est très petite pour l'étain, elle l'est également pour la résine, car la couche de vernis la plus mince déposée sur le verre le rend négatif, quand on le frotte avec le drap.

Mais cette permanence de déviation ne subsiste qu'autant qu'on ne décharge pas constamment le cylindre de verre, du moins pour les corps mauvais conducteurs, car si on met en avant du cylindre des franges métalliques qui communiquent avec lui et avec le sol, la déviation diminue avec l'épaisseur de la lame et avec la vitesse, comme le démontrent les expériences suivantes, faites sur du taffetas ciré.

	Vitesse.	Déviations sans franges.	Avec franges.
1 feuille	1	63	55
—	2	63,5	54
—	4	63,5	53
—	8	63,8	52
10 feuilles	1	63	44
—	2	63	41
—	4	63	38
—	8	63,	35

Ces influences de l'épaisseur et de la vitesse quand on décharge constamment le cylindre se conçoivent facilement d'après ce que nous avons dit page 23.

Dans ce qui précède, je n'ai considéré que les variations d'épaisseur du frottoir immobile; il était important d'examiner aussi l'influence de l'épaisseur du corps isolé, qui est toujours mauvais conducteur. J'ai fait, à ce sujet, quelques expériences que je vais rapporter. J'ai pris des tubes de verre de même diamètre, mais de différentes épaisseurs, et, après leur avoir donné le même nombre de frictions avec des pressions et des vitesses sensiblement égales, je les approchais d'un électromètre à feuilles d'or, qui divergeaient par une électricité de même signe : la distance à laquelle il fallait amener le tube pour ramener les feuilles au parallélisme me faisait juger approximativement la charge électrique du tube. J'ai ainsi reconnu que les cylindres pleins s'électrisaient dans les mêmes circonstances beaucoup plus que les tubes. Ce résultat étant en opposition avec ce que j'avais obtenu précédemment avec le taffetas ciré, je pensai qu'il pouvait provenir de l'humidité qui recouvrait la surface intérieure; pour m'en assurer, je desséchai un tube intérieurement en y faisant passer de l'air sec, et je le fermai à la lampe. Ce tube produisit alors le même effet qu'une tige pleine de même diamètre. J'essayai aussi de remplir un tube de résine. J'ai obtenu quelquefois les mêmes effets qu'avec une tige pleine; d'autres fois un effet beaucoup plus petit. J'attribue ces anomalies au retrait qu'éprouve la résine, retrait qui la détache du verre, comme le montrent les nombreuses franges colorées qui se forment, et qui peut permettre à

l'air humide de rentrer et de venir de nouveau tapisser la surface intérieure du verre. Pour faire voir l'influence de l'humidité intérieure du tube, je rapporterai les résultats d'une expérience : Deux tubes pris dans la même tige furent coupés de même longueur ; l'un fut mouillé intérieurement, et l'autre parfaitement desséché et fermé ; tous deux ayant été frottés de la même manière avec le même corps, le dernier, à 25 centimètres de distance du plateau de l'électromètre, ramenait les lames au parallélisme, tandis que le tube mouillé intérieurement, à 1 centimètre, ne produisait qu'un effet à peine sensible. Cette influence de l'humidité intérieure provient, sans aucun doute, de ce que la surface intérieure s'électrise par influence, et qu'alors la tension sur la surface extérieure se trouve diminuée de toute la réaction de cette charge intérieure ; il semblerait, cependant, que cette charge intérieure par influence ne devrait pas diminuer la tension de la face qui se charge par frottement, et qu'il devrait arriver les mêmes phénomènes que présente une bouteille de Leyde ; mais il n'en est pas ainsi, car la tension étant nulle sur le verre en contact avec le frottoir la charge sur la face opposée ne se développe que quand la face frottée est soustraite au contact du frottoir.

Influence de la nature des frottemens.

On distingue deux espèces de frottemens, le frottement de glissement et le frottement de roulement. Nous avons examiné, dans ce qui précède, tout ce qui est relatif au premier mode de frottement ; il était important d'examiner les effets produits par le second.

Dans les expériences que je vais rapporter, je me suis servi d'un cylindre de cuivre creux (fig. 12), garni, à sa surface, de plusieurs cuirs destinés à lui permettre de s'appliquer exactement sur le cylindre de la machine dans une certaine étendue. Dans la direction de son axe se trouvaient deux tiges qui s'engageaient entre les guides *F, F,* des figures 1 et 2, et qui étaient destinées à recevoir des poids qu'on fixait avec un écrou. En rendant le cylindre immobile, on produisait le frottement de glissement ordinaire; en le laissant libre, on obtenait le frottement de roulement.

Les expériences relatives au frottement de roulement ont présenté une grande difficulté. Le cylindre roulant, à cause des inégalités de sa surface, qu'il est presque impossible d'éviter, tend à se séparer du cylindre de verre, et d'autant plus que la vitesse est plus grande. J'essayai d'employer des ressorts; mais la rotation s'arrêtait par intermittence. Alors, j'ai employé les mains pour maintenir le cylindre roulant appliqué sur le verre; c'est ainsi que j'ai fait toutes les expériences relatives à ce mode de frottement.

J'ai d'abord cherché l'influence de la vitesse; je l'ai trouvée nulle dans les mêmes circonstances que par le frottement de glissement.

Quant à l'influence de la pression, à cause du mode d'opération, je n'ai pu mesurer la charge; mais j'ai pu facilement établir un accroissement ou une diminution, et j'ai toujours trouvé que la déviation était indépendante de la pression.

Relativement à la comparaison des effets produits par les deux modes de frottement, voici les résultats obte-

nus. J'ai toujours effectué alternativement le roulement et le glissement. Les chiffres renfermés entre parenthèses indiquent les limites extrêmes de l'oscillation de l'aiguille quand elle n'était pas fixe.

Papier cuivré.

Roulement	60	60,5	60	60
Frottement	60	60	61	60,5

Roulement	56	56,5	55	55	55
Frottement	56,5	57	56	55	55

Roulement	60	62	62,5	62
Frottement	60	62	60	62

Peau de mouton côté uni.

Roulement	55	60	56,5	57	57
Frottement	60	56	56,5	57	57

Roulement	62	62,2	63,2
Frottement	62,2	63,2	63,2

Satin côté uni.

Roulement	47,5	47,5	46,5	47
Frottement	44	43,5	43,5	43

Satin à l'envers.

Roulement	48	53	53	55
Frottement	51	53	54	55

Roulement	61	61	61	61
Frottement	60,5	60,5	60	60

Papier.

Roulement	(60 62)	(62 64)	(63 64)
Frottement	(60 61)	(63 64)	(63,5 64)

Molleton.

Roulement	16,5	16,5	17
Frottement	8	8	7

Taffetas ciré vieux et sec.

R.	(63 67)	(64 66)	(63 66)	(64 66)	(63 66)
F.	(63 67)	(64 67)	(67 69)	(65 68)	(64 67)

Taffetas gluant.

R.	— (45 47)	— (46 47)	— (46 47)
F.	+ (63 65)	+ (63 65)	+ (62 66)

Il résulte de ces expériences, et d'autres que je n'ai point rapportées, que les métaux en lames minces, le papier, la peau, produisent la même quantité d'électricité par le frottement de glissement et de roulement.

Pour le satin, l'effet est encore le même du côté non satiné; mais sur la surface unie, le frottement a donné sensiblement moins que le roulement. J'ai attribué cet effet à la faible conductibilité de la face lisse; car, dans le roulement, la surface de contact changeant continuellement, l'électricité du rouleau a beaucoup plus de facilité pour passer dans le sol que dans le frottement ordinaire, où la surface de contact ne change pas. S'il en était ainsi en déchargeant le verre continuellement, on devait obtenir une diminution de déviation pour la face

lisse, et non pour la face opposée. C'est, en effet, ce que l'expérience a confirmé.

Quant à la diminution de déviation que présente le molleton par le frottement, elle provient, très probablement, de ce que les filamens qui recouvrent cette étoffe agissent au delà du contact pour décharger le verre, avec beaucoup plus d'énergie quand ils restent en place que quand chacun d'eux n'exerce son influence qu'en passant et en sortant de la compression qu'il a éprouvée au contact.

Relativement au taffetas ciré, il y a deux cas à considérer. Celui où le taffetas est sec et n'adhère pas aux corps avec lesquels on le met en contact, et celui où il est glutineux.

Dans le premier cas, il produit les mêmes effets que la peau, les métaux laminés; la déviation est la même dans les deux modes de frottement.

Dans le second, avec le verre poli l'électricité du cylindre change de signe par le changement de frottement. Ce fait pouvait être prévu ; car le roulement n'est autre chose qu'une pression continue. Avec le verre dépoli et la cire d'Espagne, il y a seulement diminution de tension, mais point de changement de signe.

Il y a, en outre, dans ces deux modes de frottement une différence importante : dans le roulement, il y a adhésion ; dans la friction, il n'y en a pas. Il est alors très probable que la diminution de déviation par le roulement, et, dans certains cas, le changement de signe, ne proviennent pas du changement de mode de frottement, mais de la différence de l'action moléculaire qui

se manifeste dans les deux cas, et que l'adhésion donne toujours aux corps glutineux une tendance positive.

Influence de la chaleur, de l'état de la surface et de la nature des corps.

On sait depuis long-temps que la chaleur agit toujours en donnant aux corps une tendance négative ; dans mes recherches, j'ai eu souvent l'occasion de reconnaître l'exactitude de ce fait. J'ai aussi constaté, comme on l'a vu précédemment, que la chaleur dégagée par le frottement même tend toujours à donner une tension négative à celui des deux corps qui conduit le moins la chaleur.

Quant à l'influence de l'état de la surface des corps, on sait que les aspérités produisent, comme la chaleur, une tendance négative; je rapporterai quelques expériences qui viennent à l'appui de cette loi. Le satin et le velours noirs, frottés dans les mêmes circonstances sur le verre, produisent, le premier, une déviation de 59°, le second, de 65°. Les mêmes corps, frottés sur la résine, donnent, le premier, 42°, et le second, 10°. Dans le premier cas, l'accroissement de déviation pour le velours provient de ce que le verre est positif par rapport à la soie; dans le second, la diminution provient de ce que la soie est positive par rapport à la résine.

J'ai voulu vérifier l'influence des aspérités en employant des métaux en poudre, fixés sur du drap ou du papier; mais j'ai toujours obtenu une diminution de déviation, quoique le verre soit positif par rapport à tous les corps que j'ai employés. Mais mes expériences n'ont pas été assez multipliées pour reconnaître la cause de

ces anomalies, ou si la loi relative aux aspérités ne s'applique qu'aux corps mauvais conducteurs.

Enfin, l'influence de la nature des corps me paraît extrêmement difficile à déterminer, par le grand nombre de causes différentes qui concourent à produire l'effet observé.

En effet, quand, à l'aide de l'appareil dont je me suis servi, on frotte le plus régulièrement possible un corps sur un cylindre de verre, ou de toute autre substance, avec une pression et une vitesse constantes, l'épaisseur de la couche électrique du cylindre à la sortie du frottoir dépend de la nature des corps qui sont en contact, de l'état de leurs surfaces, de leur conductibilité pour la chaleur et l'électricité, de la courbure et des aspérités du frottoir au delà du contact, et enfin, quand on décharge constamment le cylindre, de la conductibilité du frottoir.

La mesure de l'effet total, quand on veut obtenir des résultats comparables, exige même beaucoup de précautions, non seulement à cause de l'état hygrométrique de l'air; mais pour que, dans chaque cas, la surface du cylindre mobile soit la même; et qu'elle ne conserve aucune trace ni des substances sur lesquelles on a déjà opéré, ni de celle sur laquelle on agit; il y a même des substances qui ne donnent jamais de résultats comparables. Comme il n'était pas sans intérêt de connaître les rapports des effets produits par les différens corps, j'ai fait, à ce sujet, beaucoup d'expériences; mais elles ne sont point encore terminées.

Résumé.

Il résulte des expériences citées dans ce Mémoire, que dans les conditions de l'appareil dont je me suis servi, la tension de l'électricité développée par le frottement est indépendante de la vitesse, de la pression, de l'étendue des surfaces en contact, de l'épaisseur des corps frottans et du mode de frottement; qu'elle dépend, pour les corps bons conducteurs, de la courbure du frottoir au delà du contact, et que les anomalies que présentent certains corps proviennent, ou des aspérités qui recouvrent leurs surfaces, ou de la chaleur dégagée, ou de leur imparfaite conductibilité, ou de l'adhésion.

Recherches sur quelques unes des Propriétés chimiques des sécrétions, et sur les Courans électriques qui existent dans les Corps organisés;

PAR LE DOCTEUR AL. DONNÉ,
Chef de la clinique de la Faculté de Médecine de Paris (1).

(Extrait du Mémoire présenté à l'Institut.)

..... Voici en résumé quelles sont les opinions actuelles des physiologistes sur les propriétés chimiques de la salive : 1° plusieurs d'entre eux considèrent la salive

---

(1) Ce Mémoire a été présenté au concours du prix Monthyon; la Commission, composée de MM. Magendie, Mirbel, Serres, de

de l'homme comme étant tantôt acide, tantôt alcaline et tantôt neutre ; 2° néanmoins les recherches les plus modernes s'accordent à la trouver alcaline ; 3° le suc gastrique est généralement regardé comme étant fortement acide depuis les expériences de Prout, de Tiedemann et Gmelin, quoique plusieurs physiologistes le regardent encore comme étant quelquefois neutre ; 4° l'on a des notions bien moins précises encore sur les propriétés du mucus intestinal, dans les différens points où il est sécrété ; la plupart des auteurs le considèrent comme étant acide à un degré plus ou moins fort, sans désigner la portion de l'intestin où il a été examiné.

Voyons maintenant ce que l'on possède aujourd'hui sur la nature d'un autre liquide sécrété par la peau, cette vaste membrane que l'on a souvent comparée sous quelques rapports à la grande membrane interne, à la muqueuse du tube digestif. Tout le monde est d'accord sur l'état habituellement acide de l'exhalation qui se fait à la surface du corps ; mais je ne sache pas que l'on ait jusqu'à présent observé que, dans certains points, la sueur est alcaline au lieu d'être acide. Les physiologistes, au contraire, disent que *son acidité paraît beaucoup plus forte aux aisselles et aux pieds qu'ailleurs*. M. Thénard a fait une analyse de la sueur, mais sans tenir compte des différentes parties du corps d'où elle venait.

Sérosité, *Synovie*, *Urine*. — On sait généralement

Blainville et Duméril, a accordé 500 fr. à l'auteur à titre d'encouragement. Les expériences rapportées dans ce Mémoire ont été répétées devant la Commission à laquelle s'est adjoint M. Becquerel.

que l'humeur sécrétée par les membranes séreuses et les synoviales est un liquide alcalin. L'urine de l'homme et celle de quelques animaux est avec raison rangée parmi les liquides acides.

Quant aux modifications apportées dans les propriétés des liquides sécrétés, soit par les maladies, soit par quelques circonstances de traitement ou de régime, soit par la manière de vivre des animaux des différentes classes, on n'en a que peu d'idées jusqu'à présent, et pourtant je ne crains pas de dire que l'avenir de la physiologie et de la science médicale est lié à l'étude de la chimie organique et à l'analyse élémentaire des produits morbides.

PREMIÈRE PARTIE.

Propriétés chimiques des sécrétions fournies par les trois principales membranes du corps humain.

Trois espèces principales de membranes se rencontrent dans le corps de l'homme et dans celui des animaux supérieurs :

1° Une externe qui sert d'enveloppe au corps, la peau ;

2° Une interne aussi en contact avec les corps extérieurs, la membrane muqueuse intestinale, pulmonaire, vésicale, etc. ;

3° Enfin les membranes séreuses qui forment des sacs sans ouverture autour des organes et sans communication avec l'air extérieur. Ces trois espèces de membranes ne diffèrent pas moins par la nature des humeurs qui s'exhalent à leur surface que par leur structure anato-

mique et leur usage dans l'économie. Le premier point de vue sera le seul sous lequel je les envisagerai ici.

Sécrétion de la peau.

La peau, cette immense enveloppe du corps, sécrète partout un liquide franchement acide, excepté dans quelques points limités. Je ne m'occuperai pas de l'analyse chimique de la sueur ; de nombreuses analyses en ont été faites et se trouvent dans tous les traités de chimie ; il me suffira de rappeler que c'est à l'acide acétique qu'est due, suivant Thénard, Berzélius et Anselmino, l'acidité de la sueur ; du gaz acide carbonique s'échappe aussi au travers des pores de la peau. Mais, ainsi que je l'ai déjà annoncé, la transpiration qui se fait sous les aisselles, autour des parties génitales, entre les orteils, est manifestement alcaline. On constate aisément cette propriété de la transpiration cutanée au moyen de papiers réactifs.....

Je réserve pour une autre partie de ce Mémoire de parler des altérations pathologiques de la sueur ; je dirai seulement maintenant qu'il m'est arrivé de la trouver complétement alcaline sur plusieurs malades pendant l'agonie, et que souvent elle est neutre dans quelques maladies. Je tâcherai de déterminer quelle influence on peut attribuer à ces modifications de la sueur et quelles causes on peut leur assigner. Peut-être pourra-t-on s'expliquer par les troubles qui arrivent dans les fonctions de la peau, certains phénomènes morbides dont il est difficile de se rendre compte actuellement, et peut-être aussi cela fera-t-il rechercher avec plus de soin les

moyens de rétablir dans leur état normal, les fonctions d'un organe aussi important que la vaste enveloppe du corps, d'où s'exhale incessamment une énorme quantité de fluides et de gaz.

Quant aux animaux, je n'en ai encore soumis qu'un petit nombre à mes expériences. Si j'en jugeais par quelques espèces, ceux qui se nourrissent à peu près comme l'homme auraient également la peau acide, tandis qu'elle serait alcaline chez les herbivores; ainsi, quoique le chien et le chat ne suent pas, la peau de ces animaux est sensiblement acide, tandis qu'elle est légèrement alcaline ou neutre chez le lapin, et fortement alcaline chez le cheval. On trouve des différences analogues dans la nature des autres liquides sécrétés ou excrétés chez ces animaux; ainsi l'urine qui est acide chez l'homme, est aussi acide chez le chien et le chat, tandis que l'urine du lapin et du cheval est très alcaline. La salive est alcaline chez les uns et les autres, mais surtout chez les herbivores.

Dans l'état de santé, la salive de l'homme est alcaline d'une manière très prononcée. Les analyses de la salive données par les chimistes ne sont pas absolument conformes, mais cependant on s'accorde généralement à considérer l'alcalinité de cette liqueur comme étant due à la présence des lactates et hydrochlorates alcalins à base de soude; mais la cristallisation de la salive examinée au microscope ne peut guère laisser douter qu'il n'y ait aussi de l'hydrochlorate d'ammoniaque.

On a dit que la salive est alcaline pendant la mastication et qu'elle devient neutre hors le temps des repas. Ceci n'est pas exact, son caractère alcalin se prononce

en effet davantage lorsque la sécrétion de la salive est excitée par les alimens, mais elle ne cesse jamais de ramener au bleu le papier de tournesol rougi, du moins dans l'état normal.

J'ai trouvé la salive alcaline chez toutes les espèces d'animaux que j'ai eu l'occasion d'examiner jusqu'à présent.

La salive de l'homme devient fréquemment acide; déjà j'ai pu réunir un assez grand nombre d'observations qui me permettront de définir les causes de ce changement d'état et les circonstances dans lesquelles il se produit; on verra même que ce caractère fournit un nouveau moyen de diagnostic avantageux dans des affections assez communes; mais ce n'est pas encore le lieu d'exposer ce sujet : ce que j'annonce actuellement suffit pour faire comprendre que, n'ayant point encore été considérée sous ce point de vue, la salive a pu présenter des propriétés différentes à ceux qui l'ont examinée.

Le mucus de l'œsophage m'a paru neutre au moins pendant la digestion, jusqu'à l'orifice de l'estomac, au cardiac. La membrane muqueuse de l'estomac sécrète au contraire un liquide fortement acide dans tous ses points, les analyses de Prout, celles de Gmelin et Tiedemann ont démontré la présence de l'acide muriatique libre dans le suc gastrique. Si quelquefois ce suc gastrique a pu être trouvé neutre, c'est parce qu'étant sécrété en petite quantité, lorsque l'estomac est à jeun, il est mêlé à la salive alcaline que l'on avale continuellement, et qu'il est dans ce cas neutralisé par elle. Lorsque l'estomac est rempli d'alimens, le suc gastrique arrive en abondance, et la preuve que l'acidité ne dépend pas des

acides que pourraient contenir les substances alimentaires, c'est qu'après avoir enlevé ces substances et lavé les parois de l'estomac avec soin, la nouvelle sécrétion qui s'opère, continue d'être fortement acide ; d'ailleurs, en faisant avaler des cailloux à des chiens, Tiedemann et Gmelin ont également trouvé le suc gastrique acide.

L'acidité de la muqueuse de l'estomac est manifeste jusqu'à l'orifice pylorique ; au delà de cette limite et dès le commencement du duodénum, le mucus intestinal est alcalin, et il a ce caractère dans toute l'étendue du canal digestif jusqu'à son extrémité. La bile étant elle-même très alcaline, peut contribuer par son mélange à lui donner cette propriété ; mais en essuyant le mucus qui lubrifie l'intestin dans quelque point que l'on choisisse, la muqueuse ne tarde pas à s'humecter d'un liquide qui ramène au bleu le papier de tournesol rougi.

Le rectum sécrète également un mucus alcalin.

Les matières contenues dans les différentes portions d'intestin, peuvent bien retenir une certaine quantité de l'acide de l'estomac et en fournir à l'analyse, comme cela est arrivé, mais cet acide n'est pas dû au mucus intestinal.

De même que la salive, le mucus de l'intestin peut changer de caractère dans quelques affections.

Je n'ai pas pu m'assurer exactement de la qualité de l'humeur sécrétée par le pancréas, à cause de la difficulté de la recueillir pure de tout mélange. Tiedemann et Gmelin l'ont trouvée le plus ordinairement acide et quelquefois alcaline. MM. Leuret et Lassaigne la comparent sous tous les rapports à la salive. La même diversité d'opinions règne dans tous les physiologistes à

ce sujet. Quant à la bile, sa nature est bien mieux connue. Il en existe un grand nombre d'analyses, et tout le monde sait que ce liquide doit surtout à la présence de la soude, d'être fortement alcalin.

La membrane muqueuse de l'urèthre, celle du prépuce et du gland fournissent également une petite quantité de mucus alcalin. Il est probable que celui de la vessie a le même caractère avant d'être mélangé à l'urine. Le mucus nasal et celui des bronches présentent aussi le même caractère.

Les membranes séreuses telles que le péritoine, la plèvre, le péricarde, l'arachnoïde, les membranes synoviales sécrètent un liquide alcalin, contenant des hydrochlorates à base de soude, et ayant beaucoup d'analogie avec le sérum du sang. Ce liquide devient acide dans quelques circonstances, et l'étude de cette modification offre un grand intérêt pour se rendre compte de plusieurs phénomènes morbides et de la formation de quelques produits pathologiques.

Les larmes et les humeurs de l'œil sont également alcalines.

DEUXIÈME PARTIE.

De l'existence des courans électriques coïncidant avec l'acidité et l'alcalinité dans les corps organisés.

Beaucoup de recherches et d'expériences ont été entreprises dans le but de découvrir des courans électriques dans les corps organisés ; l'analogie qui existe entre certains phénomènes produits par le fluide électrique et ceux du système nerveux devait en effet porter l'atten-

tion des physiciens et des physiologistes de ce côté. Préoccupés de l'idée que le système nerveux joue, dans les animaux, le rôle d'une pile, c'est surtout dans les nerfs qu'ils ont jusqu'à présent essayé de saisir des traces d'un fluide analogue au fluide électrique; ainsi, M. Pouillet a, comme l'on sait, enfoncé des aiguilles dans les muscles, et il avait d'abord cru remarquer des signes d'électricité, en mettant ces aiguilles en rapport avec un électromètre; mais il ne tarda pas à s'apercevoir que ces effets dépendaient de l'oxidation des aiguilles d'acier qu'il employait; aussi, dès qu'il se servit d'aiguilles de platine, il n'y eut plus aucune apparence d'électricité.

Nous allons voir qu'il existe néanmoins réellement des courans galvaniques dans les corps organisés; mais c'est à la surface des membranes et dans les organes hétérogènes qu'il faut les chercher. Ils n'existent pas indifféremment dans tous les points du corps, mais ils sont déterminés par l'état acide et alcalin, par l'hétérogénéité, si je puis dire ainsi, des organes.

Le corps humain peut être considéré comme renfermé entre deux membranes, l'une extérieure acide, l'autre intérieure alcaline dans toute son étendue, sauf quelques points limités. Il se trouve dans les conditions d'une pile, que l'on formerait en faisant communiquer un acide et un alcali par un corps intermédiaire humide. Que l'on mette donc l'un des pôles d'un galvanomètre très sensible en contact avec la bouche (alcaline), et l'autre pôle en contact avec la peau (acide), on aura des courans très manifestes qui feront dévier l'aiguille de 15, 20 et quelquefois de 30 degrés. La muqueuse buccale sera le côté négatif et la peau le côté positif;

par conséquent le courant doit aller de la muqueuse à la peau, de l'intérieur à l'extérieur.

J'ai répété cette expérience un grand nombre de fois sur moi et sur plusieurs autres individus, et jamais elle n'a manqué ni varié, au moins dans l'état physiologique, car l'on verra que les troubles fonctionnels apportent souvent, ainsi que je l'ai déjà dit, de notables changemens dans les propriétés chimiques des sécrétions, et par suite des modifications dans les courans galvaniques. Peut-être même y a-t-il là un ordre nouveau de phénomènes, qu'il serait utile d'observer pour se rendre compte de certains phénomènes morbides.

Il faut n'employer pour cette expérience que des lames de platine parfaitement propres et avoir soin de prolonger le contact pendant un temps assez long, afin de ne pas confondre les effets thermo-électriques avec ceux dont je parle.

On devait s'attendre à trouver des courans de même nature entre tous les organes qui présentent les mêmes différences dans leur composition chimique, entre les organes que l'on peut appeler acides et les alcalins ; c'est ce qui est arrivé en effet.

L'estomac est un organe acide par excellence, le foie au contraire est un organe alcalin, ou, pour parler plus exactement, l'un produit une sécrétion fortement acide, l'autre une sécrétion fortement alcaline; aussi obtient-on les courans les plus manifestes et les plus énergiques, lorsqu'on met l'un des pôles du galvanomètre en contact avec la muqueuse gastrique et l'autre avec la vésicule biliaire ou même avec l'un des points quelconques de l'intérieur du foie. L'aiguille est déviée de 30, 40 et

50 degrés, quelquefois davantage, et ils persistent non seulement pendant toute la durée de la vie de l'animal que l'on soumet à l'expérience, mais encore après la mort. Il ne faut, en effet, rien voir de vital dans ce phénomène ; c'est une action purement chimique.

Depuis la présentation de ce Mémoire à l'Institut, les conclusions en ayant été publiées par les journaux, un physicien de Florence a adressé quelques observations à ce sujet, à l'Académie, dans une lettre qui est insérée dans l'un des derniers numéros de ce recueil (*Annales de Chimie et de Physique*, août 1834).

M. Matteucci reconnaît d'abord l'exactitude de mes expériences. « Le fait est hors de doute, dit-il, et se reproduit toujours dans le même sens et dans le même degré, que M. Donné l'a observé. » Mais au lieu d'attribuer les courans électriques que l'on remarque entre deux organes, à la différence de leur composition chimique, à l'hétérogénéité de leurs parties constituantes ou des produits de leur sécrétion, M. Matteucci continue, comme on le supposait jusqu'à présent *à priori*, à considérer les courans électriques comme existant indépendamment de la composition des organes et de la nature des sécrétions ; il les regarde comme cause et non comme effet ; il en fait, en un mot, une propriété vitale appartenant au système nerveux.

Pour preuve de sa théorie, M. Matteucci rapporte des faits qui seraient, en effet, très concluans, s'ils étaient exacts ; il affirme que tous les signes des courans disparaissent après la mort de l'animal. « En coupant, dit-il, tous les vaisseaux sanguins et avec eux les nerfs qui se rendent dans l'abdomen supérieurement au diaphragme,

la déviation de l'aiguille du galvanomètre se trouve réduite à 3 ou 4°, et en coupant la tête, on cesse complétement de l'obtenir. » En asphyxiant l'animal avec le gaz acide hydrocyanique, les courans cessent de se manifester plus rapidement encore, suivant le physicien de Florence. « C'est donc, ajoute-t-il, dans la vie et par la vie que ces états électriques existent et se produisent. »

Je n'avais pas manqué d'envisager moi-même le phénomène sous ce point de vue, dès le début de mes expériences ; mais j'avais été bientôt forcé d'abandonner cette théorie séduisante, puisque j'avais observé des courans sur des animaux morts aussi bien que pendant leur vie, sur deux animaux différens, en mettant un pôle du galvanomètre dans l'estomac du premier, et l'autre pôle dans le foie du second animal. D'ailleurs, on ne voit pas pourquoi l'acide de l'estomac et l'acali du foie, réagissant l'un sur l'autre, ne produiraient pas des phénomènes électriques indépendans de la vie, comme cela arrive lorsqu'on fait communiquer un vase contenant de l'acide muriatique avec un autre vase contenant de la potasse ou de la soude à l'aide d'un corps intermédiaire humide.

J'ai néanmoins répété mes expériences avec un soin particulier, depuis la lettre de M. Matteucci, et après avoir sacrifié plus de douze lapins à ces recherches, afin de les varier de toutes les manières, je suis resté plus convaincu que jamais, qu'il est impossible de voir dans les courans que j'ai signalés, autre chose qu'un phénomène dépendant de l'action chimique qu'exercent l'une sur l'autre des parties hétérogènes, et qu'il n'y a là rien absolument de vital.

En effet, les courans ne cessent nullement, ainsi que le dit M. Matteucci, quand on donne la mort à l'animal soumis à l'expérience ; on a beau couper les nerfs et les vaisseaux, couper la tête, détruire la moelle épinière tout entière, les effets sont toujours les mêmes à très peu de chose près ; bien plus on peut séparer entièrement l'estomac et le foie du reste du corps, les prendre dans la main, et l'on observera les mêmes déviations de l'aiguille, en plongeant dans ces organes, les pôles du galvanomètre. Si on sépare ces deux organes eux-mêmes l'un de l'autre, les courans cessent, comme cela doit être; mais si on les rapproche, si on les met en contact, alors les courans recommencent comme sur un animal vivant.

Le peu de différence que l'on remarque dans l'intensité du phénomène, entre l'état de vie et l'état de mort, s'explique suffisamment par le ralentissement de l'action sécrétoire des organes, quand la vie est éteinte.

D'un autre côté, on ne parvient jamais à augmenter la force des courans entre l'estomac et le foie, en excitant la moelle épinière ni même en faisant passer un courant voltaïque dans toute sa longueur.

Maintenant doit-on attribuer quelque action physiologique aux courans électriques que je viens de décrire? Peuvent-ils agir sur le mouvement des fluides? Opèrent-ils des combinaisons et des décompositions entre les divers élémens de l'organisation? Ne sont-ils qu'un produit sans importance et sans résultat de cette chimie vivante qui entretient incessamment la vie dans nos organes, qui les répare et les vivifie, ou bien deviennent-ils cause à leur tour, et sont-ils capables de rapprocher, de séparer les molécules l'une de l'autre, et de

donner naissance à des corps nouveaux, comme cela arrive dans le règne inorganique, suivant les ingénieuses expériences de M. Becquerel?

La solution de ces questions serait du plus haut intérêt pour la physiologie, mais il ne nous est pas permis d'y répondre encore d'une manière positive et par des faits. Il n'est pas probable que des courans électriques, tels que ceux que j'ai démontrés, traversent incessamment les organes les plus importans de la vie, sans prendre aucune part à leurs fonctions. Mais quelles sont précisément les modifications qu'ils produisent? c'est ce que nous ne savons pas encore. On peut dire, il est vrai, que les organes n'offrant pas à l'électricité une partie beaucoup meilleure conductrice que les autres, ils ne sont pas propres à rassembler cette électricité en un courant capable de produire des actions chimiques, mais pourtant on ne peut admettre que les divers élémens de l'organisation soient tous conducteurs au même degré; il suffit de la plus légère différence de composition pour faire varier la propriété conductrice des corps; par conséquent on ne peut, quant à présent, rien affirmer sur ce qui se passe à cet égard dans nos organes.

Ne peut-on pas comparer l'électricité animale à la chaleur animale? celle-ci n'est pas une propriété vitale particulière; elle n'est également en grande partie que le produit d'une action chimique; s'ensuit-il que la température des corps vivans n'a pas une grande influence sur les phénomènes physiologiques?

Quoi qu'il en soit, c'est un fait bien digne de remarque que cet état des différens organes, que cette espèce d'opposition qui existe entre eux, les uns développant

de l'acide, les autres de l'alcali; s'il suffit d'un léger degré d'hétérogénéité entre deux molécules pour produire de l'électricité, il ne faut pas aller chercher ailleurs la source de cet agent universel dans les corps organisés.

Il est inutile de dire que l'on ne trouve pas seulement des courans entre la peau et la muqueuse, l'estomac et le foie; il en existe entre tous les organes dont la composition chimique ou plutôt celle de leurs produits sécrétés, est, si je puis dire ainsi, en opposition; on en trouve donc entre l'estomac et toutes les parties des intestins, entre la rate et l'estomac, la rate jouant le rôle d'organe négatif ou alcalin, entre l'estomac et la vessie, entre ce dernier organe et les intestins, etc... Il n'en existe pas au contraire entre les deux reins, ni entre deux portions d'intestin prises à quelque distance l'une de l'autre, ni entre le foie et le pancréas, le foie et la rate, le foie et les intestins, etc.

Quant aux corps organisés tirés du règne végétal, je me contenterai pour le moment de rapporter quelques faits, sans entrer dans les détails.

Lorsqu'on plonge deux aiguilles de platine dans un fruit, l'une du côté de la queue, l'autre du côté de l'œil, et qu'on les met en contact avec les fils d'un galvanomètre très sensible, on voit l'aiguille de l'instrument se dévier de 15, 20, 25 et quelquefois 30 degrés dans un sens ou dans un autre, suivant l'espèce de fruit. Dans les uns, en effet, le côté de la queue prend l'électricité positive, tandis que dans les autres il prend l'électricité négative. Je n'ai pas encore fait un assez grand nombre d'expériences, pour en tirer une loi générale à cet égard, tout ce que je puis dire, c'est que dans les pommes et

les poires, le courant va de la queue à l'œil, c'est-à-dire que le côté de la queue est électro-négatif, et le côté de l'œil électro-positif.

La pêche, l'abricot, les prunes présentent un courant dans le sens inverse.

Lorsqu'au lieu de plonger les aiguilles parallèlement au plan qui passe par l'œil et la queue d'un fruit, on les enfonce des deux côtés perpendiculairement à ce plan et à égale distance du centre du fruit, on ne remarque aucun signe de courant.

Ce n'est plus dans ce cas à l'acide et à l'alcali qu'il faut attribuer les courans électriques; mais il est probable que les sucs d'un fruit n'ont pas la même composition dans tous les points, soit du côté de la queue, soit du côté de l'œil, et qu'il suffit de cette hétérogénéité pour produire le phénomène dont il est question; l'analyse chimique ne nous a rien appris encore sur ce sujet, et je n'ai pu apercevoir aucune différence par les moyens ordinaires, dans le degré d'acidité du jus d'un fruit pris dans un point ou dans un autre; mais ce qu'il y a de certain, c'est que si l'on coupe une prune, par exemple, en deux moitiés, dont l'une appartienne à la queue, et l'autre à l'œil, que l'on exprime dans deux verres séparés le jus de ces deux moitiés, puis que l'on établisse la communication entre ces deux liquides au moyen d'une bande de papier mouillée, on obtiendra des signes de courant, en y plongeant les conducteurs du galvanomètre, absolument comme si c'était sur la prune elle-même. Le jus de la moitié supérieure appartenant à la queue prendra l'électricité positive, comme s'il était réellement plus acide que l'autre.

Au lieu de couper le fruit dans le sens que je viens d'indiquer, si on le partage en deux moitiés latérales, suivant le plan qui passe par l'œil et la queue, et qu'on répète la même expérience, on n'obtiendra plus aucun signe d'électricité.

TROISIÈME PARTIE.

De quelques altérations chimiques des sécrétions dans les maladies.

Je ne dirai que peu de mots de cette troisième partie de mon Mémoire, dont les détails ne seraient pas convenablement placés dans ce recueil.

La salive, ainsi qu'on l'a vu, est alcaline dans l'état normal; mais elle devient fréquemment acide, et je ne doute pas que cette altération morbide ne soit une des causes qui ont induit les physiologistes en erreur sur la nature de ce liquide.

L'acidité de la salive, d'après un grand nombre d'observations faites pendant mon service, à la Charité, dans la clinique de M. le professeur Bouillaud, se remarque dans les cas d'inflammation proprement dite de l'estomac.

Je ne puis pas rapporter ici les observations particulières que j'ai jointes à mon travail, mais je ne crains pas d'avancer que, dans les lésions de l'estomac même les plus graves, lorsqu'il n'y a pas véritablement inflammation, la salive conserve son caractère alcalin, tandis que la gastrite même assez légère la fait passer à l'état neutre ou acide. Ce fait m'a été confirmé par plusieurs observations de gastrite, que l'on avait reconnue à l'aide

des méthodes ordinaires ; l'autopsie l'a vérifié quelquefois, et si l'on peut admettre la vérité de cet axiome du père de la médecine, *naturam morborum ostendit curatio*, j'ai vu plusieurs cas dans lesquels l'acidité de la salive a disparu rapidement pour reprendre son caractère normal, à la suite d'un traitement antiphlogistique et d'un régime convenable. Au contraire, il m'est arrivé, après avoir constaté l'état alcalin de la salive, de prévoir l'inefficacité des remèdes antiphlogistiques employés contre la maladie, qui n'était dans ce cas, qu'un simple embarras gastrique, qu'un état saburral, que l'on guérissait facilement à l'aide d'un purgatif. Depuis que je suis occupé de ces recherches, je n'ai pas encore rencontré un seul individu ayant un bon appétit et digérant bien, avec la salive franchement acide.

La sérosité qui s'exhale à la surface des membranes séreuses et des synoviales est, comme on l'a vu, très alcaline. Eh bien! dans un certain nombre de cas d'inflammation non douteuse de ces membranes, j'ai trouvé cette sérosité neutre et même franchement acide. A la page 490, tome VII, du *Traité de Chimie* de Berzélius, on trouve une analyse de la synovie, à la suite de laquelle ce chimiste ajoute : la *synovie d'une articulation malade de cheval, contenait de l'albumine à l'état coagulé et de l'acide libre*. M. Dumas ayant aussi analysé du pus pris à la surface d'une membrane muqueuse enflammée chez un mouton, y a également trouvé une certaine quantité d'acide hydrochlorique libre.

Ces faits et plusieurs autres que je pourrais rapporter me portent à croire que beaucoup de produits morbides,

dont on ignore encore la nature et le mode de formation, tels que les fausses membranes, les albugo, le pus lui-même, ne sont autre chose que de l'albumine coagulée ou modifiée par l'acide auquel donne naissance le travail inflammatoire.

La sueur subit aussi des modifications très importantes à étudier pour la médecine et la physiologie; d'acide qu'elle est habituellement, elle devient souvent neutre et même complétement alcaline. Il m'est arrivé dans quelques cas graves de lui trouver ce caractère. Or qui peut refuser à cette vaste enveloppe du corps chargée d'une importante fonction, une grande influence sur les phénomènes physiologiques, lorsque son mode de sécrétion vient à changer? Et pourtant c'est à peine si l'on tient compte aujourd'hui de ces modifications dans les maladies, faute de moyens convenables pour les apprécier, et l'attention n'ayant pas été portée de ce côté jusqu'à présent. C'est dans les maladies chroniques que les fonctions de la peau m'ont paru surtout altérées, et qu'il est intéressant de chercher à les rétablir. J'ai vu obtenir de très bons effets des bains de vapeur dans des cas de ce genre, que je rapporte dans mon Mémoire.

Il n'est pas de liquide dont la nature varie plus fréquemment que l'urine; on sait avec quelle facilité elle passe de l'état acide à l'état alcalin; il suffit de quelques verres d'eau de Vichy pour produire cet effet. Mais j'ai vu l'urine devenir alcaline naturellement et sans influence de régime chez quelques malades, et sans pouvoir déterminer positivement les causes de ce changement.

Sur l'Acide tannique;

Par J. Liebig.

La préparation de cet acide, par le procédé donné par M. Pelouze, est très facile; j'en ai fait directement l'essai avec M. Geiger, et j'ai trouvé que la presse de Réal était d'un usage très commode pour cela. La liqueur éthérée ne laissa déposer qu'une très petite quantité de la dissolution sirupeuse d'acide tannique dans l'eau; mais en y ajoutant un peu d'eau et agitant, il se forma aussitôt deux couches. La couche inférieure était une dissolution concentrée d'acide tannique pur. Cette dissolution était d'un jaune très pâle. Il paraît, d'après cela, que cet acide se dissout dans l'éther, quand il est privé d'eau, comme cela arrive dans les noix de galle, mais qu'il devient insoluble dans ce réactif, aussitôt qu'il peut prendre de l'eau. Une fois qu'il est combiné avec l'eau, on ne peut plus le dissoudre dans l'éther, même après l'avoir séché. Cette dissolution aqueuse concentrée, évaporée à sec, donne une matière incolore où légèrement jaunâtre. L'acide gallique qui pouvait être mélangé avec l'acide tannique, reste tout entier en dissolution dans l'éther.

0,361 d'acide tannique ont donné 0,134 d'eau et 0,6855 d'acide carbonique; ce qui donne pour 100 parties:

Carbone	52,5059
Hydrogène.	4,1240
Oxigène	43,3700

Ces nombres ne s'accordent pas tout à fait avec la formule $C_{18}H_{18}O_{12}$ donnée par MM. Pelouze et Berzélius. On s'aperçoit facilement que, dans les analyses faites par ces deux chimistes, la quantité de carbone est portée un peu trop haut, et la quantité d'hydrogène trop bas ; de sorte qu'il paraît probable que l'acide tannique renferme moins que 18 atomes d'hydrogène. Si nous calculons ces analyses d'après les poids atomiques, comme M. Pelouze l'a trouvé par les analyses des sels formés par l'oxide de plomb et l'oxide de fer, nous trouvons les résultats suivans :

18 *C*. . . .	=	1365,866	51,43
16 *H*. . . .	=	99,824	3,81
12 *O*. . . .	=	1200,000	44,76
		2665,690	100,00

Cette formule me paraît justifiée complétement par la manière dont l'acide tannique se comporte avec l'oxigène. Les recherches de M. Pelouze ont montré que l'acide tannique, en présence de l'eau et de l'oxigène, se change en acide gallique, et que l'oxigène se trouve remplacé par un égal volume d'acide carbonique.

Or, cela s'explique très bien avec la formule $C_{18}H_{16}O_{12}$. En effet, 1 atome d'acide tannique avec 4 atomes d'oxigène donnent exactement 2 atomes d'acide gallique cristallisé et 2 atomes d'acide carbonique ; tandis qu'avec la formule $C_{18}H_{18}O_{12}$ il reste 2 atomes d'hydrogène, dont on ne sait que faire. On doit naturellement admettre, s'il se présente encore d'autres produits que les précédens, que ces produits proviennent d'une décomposi-

tion plus avancée de l'acide gallique; au moins il n'y a pas de raison pour que ce changement se fasse autrement.

Acide gallique.

Depuis long-temps on regardait comme vraisemblable, que l'acide gallique, extrait des noix de galle, était un produit de la décomposition de l'acide tannique. M. Pelouze a changé ce soupçon en certitude, et il a fait voir de quelle manière ce changement s'opère. L'acide tannique en présence de l'eau et de l'air se décompose complétement et donne de l'acide carbonique et de l'acide gallique. J'ai obtenu les résultats suivans :

0,381 d'acide gallique desséché à 120°, ont donné :

0,687 d'acide carbonique et 0,125 d'eau; ce qui donne pour 100 parties :

Carbone	49,8584
Hydrogène	3,6453
Oxigène.	46,4961
	100 »

Ces nombres s'accordent parfaitement avec la formule $C_7 H_6 O_5$.

Acide pyrogallique.

L'acide gallique sec, exposé à une température de 215°, se décompose en acide carbonique et en un nouvel acide, l'acide pyrogallique. Cet acide est déjà connu depuis long-temps, et sa composition fut donnée par M. Berzélius. Les recherches de M. Pelouze ont confirmé

les analyses de M. Berzélius. Quoique une nouvelle confirmation de ces analyses soit complétement inutile, je donnerai cependant ici les résultats auxquels je suis parvenu.

0,5395 d'acide pyrogallique desséché ont donné 0,236 d'eau et 1,121 d'acide carbonique, ou pour 100 parties,

57,512 carbone,
4,864 hydrogène,
37,624 oxigène.

Ces nombres s'accordent avec la formule $C_6 H_6 O_3$, qui est celle donnée par MM. Berzélius et Pelouze.

Acide métagallique.

L'acide tannique, exposé à la température de l'huile bouillante, se décompose en acide carbonique, eau et acide métagallique. L'acide gallique donne les mêmes produits; l'acide pyrogallique, dans les mêmes circonstances, ne donne que de l'eau et de l'acide métagallique, sans acide carbonique. La composition de l'acide métagallique peut se déduire avec certitude de celles des acides tannique, gallique et pyrogallique. Les analyses de M. Pelouze ne laissent aucun doute sur cet objet. En adoptant pour le tannin la formule $C_{18} H_{18} O_{12}$, on obtient de 2 atomes d'acide tannique, à une température plus élevée, $5\frac{1}{2}$ atomes d'acide métagallique, 3 atomes d'acide carbonique et 7 atomes d'eau. Je suis loin de prétendre que cette décomposition soit invraisemblable par cela seul que les produits ne présentent pas des

nombres entiers d'atomes ; mais je trouve que la formule $C_{18} H_{16} O_{12}$, que je regarde comme plus exacte, explique au moins aussi bien la décomposition ; car, d'après cette formule, 3 atomes d'acide tannique donneraient 8 atomes d'acide métagallique, 8 atomes d'eau et 6 atomes d'acide carbonique.

D'après leur composition élémentaire, on peut considérer l'acide tannique comme composé de 4 atomes d'acide pyrogallique et 3 atomes d'acide carbonique, l'acide gallique, comme composé de 4 atomes d'acide pyrogallique et de 4 atomes d'acide carbonique. D'après cela, il paraîtrait que dans certaines circonstances l'acide gallique, par la perte du quart de son acide carbonique, pourrait repasser à l'état d'acide tannique.

L'influence que certaines températures exercent sur les composés organiques est extrêmement remarquable : c'est une découverte qui a déjà conduit aux résultats les plus inattendus, et qui certainement en donnera encore bien d'autres. L'action de la chaleur, en général, ne nous était pas inconnue ; mais le point de vue sous lequel les recherches de M. Pelouze nous ont présenté cette action, est une découverte nouvelle et très importante, qui appartient à lui seul. Probablement elle ne tardera pas à nous dévoiler les causes de l'isomérie.

On pourrait bien, à cette occasion, demander si dans beaucoup de substances organiques l'acide carbonique ne se comporte pas exactement de la même manière que l'eau. Par des températures au dessus de 100°, ou par des bases puissantes nous enlevons de l'eau à beaucoup de substances, et cette eau doit y être contenue à un tout autre état que dans les sels. Cette observation nous est

si bien connue que nous ne sommes incertains que sur une seule chose, c'est de savoir si cette eau existe toute formée dans ces substances, ou bien si elle n'y est que par ses élémens. Nous voyons ici un autre composé, l'acide carbonique, jouer un rôle tout semblable; devons-nous regarder la substance comme renfermant cet acide tout formé ou bien comme ne renfermant que les élémens de cet acide? On peut objecter à l'une de ces opinions que nous ne pouvons pas faire de l'acide gallique avec de l'acide carbonique et de l'acide pyrogallique; mais cette objection n'est pas d'un grand poids, car avec les composés inorganiques nous ne pouvons guère faire mieux. Ainsi, pour changer au moyen de l'oxigène l'acide sulfureux en acide sulfurique, il faut certaines conditions, sans lesquelles nous ne pouvons produire ce changement. Ces conditions nécessaires nous sont encore inconnues pour les corps organiques, mais on peut espérer que d'un jour à l'autre elles nous seront dévoilées.

L'opinion qui regarde l'acide carbonique comme existant tout formé, a principalement contre elle ce fait, que les produits de la décomposition des corps organiques sont variables avec les circonstances dans lesquelles la décomposition s'opère. Ces produits sont en aussi grand nombre que les agens qui produisent la décomposition. Néanmoins, je regarde comme certain qu'il existe des substances, comme, par exemple, les matières sucrées, dans lesquelles l'acide carbonique joue le même rôle que l'eau dans les sels oxigénés à base d'ammoniaque, ou que l'acide cyanique dans l'urée.

Rien ne nous empêche d'adopter des compositions de

cette espèce pour établir des comparaisons, quand bien même elles ne devraient conduire à rien et n'occasioner que quelques essais sans résultats. Le secret de tous ceux qui ont fait des découvertes dans les sciences consiste en ce que jamais ils n'ont regardé quelque chose comme impossible.

Lettre de M. Pelouze à M. Liebig sur l'Acide tannique.

La formule du tannin $C^{18} H^{18} O^{12}$, telle que je l'ai donnée, me paraissait expliquer tous les faits résultant de l'action de l'oxigène et de la chaleur sur cet acide. En effet :

$$C^{12} H^{12} O^{8} + 10\,O = C^{7} H^{6} O^{5} + C^{5} O^{10} + H^{6} O^{3} \text{ ou}$$
$$2\,(C^{18} H^{18} O^{12}) + 30\,O = 3\,(C^{7} H^{6} O^{5}) + 15\,(C\,O^{2}) + 9\,(H^{2} O).$$

Elle explique la transformation du tannin en acide gallique, dans une atmosphère d'oxigène, sans changement dans le volume du gaz. Quant à l'action de la chaleur, voilà l'idée que l'on peut s'en faire :

$$4\,(C^{18} H^{18} O^{12}) = 4\,(C^{12} H^{6} O^{3} + H^{2} O) + 3\,(C^{6} H^{6} O^{3}) + 6\,(C\,O^{2}) + 11\,(H^{2} O).$$

Je fais intervenir ici l'acide pyrogallique, parce que sa production est constante et inévitable quand on chauffe à 220°, et que quand on va au delà de ce terme, il se transforme en acide métagallique, de telle sorte

qu'avec cette dernière formule, comme avec $C^{18} H^{16} O^{12}$, les choses s'expliquent également d'une manière très simple, c'est-à-dire en rapports atomiques. Dans tous les cas, le résultat final est le même. Frappé toutefois de la constance avec laquelle les diverses analyses du tannin me donnaient un peu plus de carbone que n'en indique la théorie; frappé surtout de vos remarques relatives à l'hydrogène que vous avez trouvé, ainsi que moi, exactement tel que le calcul l'indique, d'après la formule $C^{18} H^{18} O^{12}$, tandis que la nature des procédés analytiques en devrait toujours donner un léger excès (1), j'ai résolu de chercher la cause de ces différences, et n'ai pas tardé à la trouver. Elle tient à ce que le tannin, préparé par le procédé que j'ai indiqué, retient avec une grande opiniâtreté une petite quantité d'éther. En se séparant de la masse sirupeuse qui constitue un mélange ou peut-être une combinaison de tannin et d'éther, ce dernier détermine la formation d'une multitude innombrable de petites sphères creuses qui augmentent de plus en plus de volume, et qui, venant à crever par l'effet de la dilatation du gaz qu'elles renferment, font entendre une espèce de pétillement, un bruit particulier, semblable à celui que produit une série de faibles décharges électriques. Si l'on n'a pas le soin de réduire en poudre très fine le produit de l'éva-

---

(1) Trois semaines environ avant que j'aie reçu votre lettre, M. Dumas causant du tannin avec moi me dit exactement la même chose que vous, que la formule $C^{18} H^{16} O^{12}$ pouvait se déduire de mes analyses tout aussi bien que $C^{18} H^{18} O^{12}$, et qu'elle lui paraissait préférable.

poration, il reste, même à 180°, une très petite quantité de vapeurs d'éther dans celles de ces petites sphères dont les parois offrent assez de résistance pour ne pas se laisser briser, et c'est là précisément ce qui est cause d'un très léger excès de carbone et d'hydrogène que nous avons obtenu tous deux. Cette particularité, une fois connue, j'ai fait de nouvelles analyses avec du tannin réduit à plusieurs reprises en poudre impalpable et desséché dans cet état et avec le même acide repris par l'eau et évaporé jusqu'à ce qu'il ne perdît plus rien de son poids. Voici ces analyses.

Tannin pulvérisé et séché.	*Tannin dissous, etc.*
0,809 ont donné 0,280 d'eau et 1,501 d'acide carbonique, d'où	0,793 ont donné 0,269 d'eau et 1,473 d'acide carbonique, d'où
$C = 51,30$	$C = 51,360$
$H = 3,83$	$H = 3,762$

J'ai pris aussi de nouvelles capacités de saturation et retrouvé les mêmes résultats que ceux que j'ai indiqués pour le tannate de plomb neutre. En versant le tannin dans de l'acétate de plomb en excès, on obtient un sel bi-basique, contenant pour l'atome d'oxide de plomb une quantité d'acide représentée par le nombre 1326,5. La formule $C^{18}\ H^{16}\ O^{12}$ donnerait 1337,7. Les différences entre les capacités dérivant des formules $C^{18}\ H^{18}\ O^{12}$ et $C^{18}\ H^{16}\ O^{12}$ sont si légères, qu'il n'est pas possible d'en tirer une induction quelconque en faveur de l'une ou de l'autre de ces compositions; mais les analyses précédemment indiquées, font assez voir que c'est à la dernière qu'il faut s'arrêter; et d'ailleurs, comme

vous l'avez remarqué, elle pouvait se déduire des analyses mêmes que j'ai publiées dans le numéro de décembre des *Annales*, des vôtres et de celles de M. Berzélius. J'ai dosé l'hydrogène avec les soins les plus minutieux, et je ne doute nullement que les 3 à 4 millièmes d'hydrogène et de carbone que j'obtenais toujours de plus que ne l'indique la formule $C^{18} H^{16} O^{12}$, et que vous-même n'avez obtenus avec le tannin que je vous ai envoyé et qui était le même que celui avec lequel j'avais fait mes expériences, ne provinssent d'une trace d'éther, restée, comme je l'ai déjà dit, dans cet acide.

Paris, le 21 mai 1834.

Sur l'Azoture de phosphore;

Par M. J. Liebig.

Je m'occupais, conjointement avec M. Wohler, et précisément à la même époque que M. Rose, de la combinaison très remarquable qui se forme dans la réaction du gaz ammoniaque sur le chloride de phosphore; mais nous ne continuâmes pas notre travail, lorsque nous apprîmes que M. Rose se disposait à publier ses recherches; cette étude ne pouvait pas tomber entre des mains plus habiles. Les observations qui suivent serviront à confirmer les résultats généraux auxquels M. Rose est arrivé, et à indiquer le petit nombre de points dans lesquels nos résultats ne se sont pas trouvés

d'accord avec les siens. Je le répète, nos résultats ont été extraits d'un travail incomplet; mais comme ils proviennent d'expériences conduites avec beaucoup de soins, ils pourront être invoqués par la suite, quand on fera de nouveaux travaux pour éclaircir complétement la question.

M. Rose a remarqué que quand le chloride de phosphore s'unit à l'ammoniaque, il se forme, si l'on évite toute élévation de température, une combinaison des deux substances, qui renferme 1 atome de chlorure et 5 atomes d'ammoniaque. Nos recherches nous ont conduit à un tout autre résultat; car, lors même que ce corps a été préparé avec la plus grande précaution, il abandonne toujours une grande quantité de sel ammoniac, quand on le traite par l'eau froide ou par l'alcool. Il est probable, d'après cela, que la décomposition commence au moment même où l'ammoniaque et le chloride de phosphore viennent au contact. On peut admettre, il est vrai, qu'une partie du produit renferme la substance décomposée, et que dans l'autre partie il n'y a pas de décomposition. L'existence d'une partie non décomposée semblerait être démontrée par la manière d'agir des acides sur cette substance. En effet, si on l'humecte légèrement avec de l'acide hydrochlorique concentré, il se produit bientôt une haute élévation de température, et la masse qui reste se dissout complétement dans l'eau, à l'exception de quelques flocons de phosphore. On serait, d'après cette expérience, porté à croire que l'acide enlève de nouveau l'ammoniaque à la combinaison, et que le chloride de phosphore, mis en liberté, en se décomposant aux dépens des élémens de

l'eau, produirait ce dégagement de chaleur. L'eau pure enlève du sel ammoniac, sans éprouver la moindre élévation de température.

Nous avons ensuite remarqué, qu'en décomposant la substance par l'action de la chaleur seule, les produits que l'on obtenait ne renfermaient qu'une quantité extrêmement faible d'hydrogène libre. Nous nous sommes assuré qu'en faisant passer du chlorure de phosphore sur du sel ammoniac, chauffé presque au point de le volatiliser, il ne se formait pas d'autre produit que de l'acide hydrochlorique libre. Il reste alors de l'azoture de phosphore en masses poreuses et légères, qui sont nuancées de brun, de rouge et de blanc. Le sel ammoniac, dont une partie s'était sublimée sur la partie froide du tube, était coloré en brun, et en se dissolvant dans l'eau, il laissa un résidu de flocons bruns, qui s'enflamment à l'air et se comportent comme du phosphore pur. En les traitant par l'acide nitrique on les change en acide phosphorique. Il paraîtrait, d'après cela, que le chlorure de phosphore et l'ammoniaque se décomposent atome pour atome; que d'un côté, la moitié du phosphore, et de l'autre, de l'acide hydrochlorique deviennent libres. L'hydrogène proviendrait alors d'une petite quantité d'eau qui, pendant la préparation, aurait été absorbée par le chloride de phosphore ou par la substance blanche.

Quant à la composition de la substance blanche, telle qu'on l'obtient dans l'expérience qui vient d'être décrite, ou par la calcination du composé de chlorure de phosphore et d'ammoniaque, nos recherches nous ont conduit à une conclusion toute semblable. La substance est

en effet un azoture de phosphore, mais sa composition varie suivant la manière dont elle a été préparée.

Nous nous sommes occupé principalement de l'azoture de phosphore, que l'on obtient au moyen du chloride de phosphore et de l'ammoniaque. Quand on sature du chloride de phosphore solide avec du gaz ammoniac sec, il se forme une masse blanche, à laquelle l'eau froide enlève une grande quantité de sel ammoniac; il paraît, d'après cela, que dans ces cas il y a encore réaction et décomposition lorsque les deux substances viennent en présence; ce qui le prouve surtout, c'est qu'en refroidissant, pendant la préparation, la quantité de sel ammoniac dissoute ne diminue pas. L'eau qui a servi à cette dissolution ne renferme pas une trace de phosphate, de sorte que l'on peut conclure que tout le phosphore est resté dans le résidu.

Au reste, on peut continuer le lavage pendant des semaines entières, et les dernières eaux donnent toujours un précipité avec le nitrate d'argent; de sorte que la substance blanche insoluble paraît être une combinaison de l'azoture de phosphore avec le sel ammoniac, combinaison qui se décompose indéfiniment par le lavage.

On parvient plus promptement à séparer tout le sel ammoniac quand on fait bouillir plusieurs fois la substance avec une dissolution de potasse caustique et ensuite avec de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique étendu. En faisant bouillir long-temps avec de la potasse caustique, il se dégage continuellement de l'ammoniaque, sans que la substance change d'aspect. Une portion de la substance, ainsi traitée par la potasse caustique, fut bien lavée et séchée avec beaucoup de soin; on en

prit 0,738 gr. qui furent attaqués par un mélange de carbonate de soude et d'une petite quantité de nitre ; la matière traitée par l'eau fut saturée par de l'acide nitrique ; puis, on y versa du nitrate d'argent. On obtint ainsi 0,01500 de chlorure d'argent, correspondant à 0,0037 de chlore, ou 0,0005 pour cent. Cette petite quantité de chlore que renfermait encore la substance prouve combien il est difficile d'enlever les dernières traces du sel ammoniac.

La matière blanche, purifiée par une longue ébullition avec de la potasse caustique, n'est pas de l'azoture de phosphore pur ; elle renferme une certaine quantité d'eau à l'état de combinaison ; cette eau a pris bien certainement la place du sel ammoniac, qui était auparavant en combinaison, car quand on chauffe la matière après l'avoir complétement séchée, il se dégage une grande quantité de gaz ammoniac, sans que l'aspect soit changé. Si on l'a chauffé avec du cuivre métallique il se dégage encore une très grande quantité d'ammoniaque, et il reste du phosphure de cuivre d'un blanc d'argent et une substance rouge, fusible, probablement du phosphate de protoxide de cuivre. En la chauffant avec de l'oxide de cuivre, on obtient une quantité considérable d'eau. — 100 parties de la matière ont donné 24,27 parties d'eau.

100 parties ont donné 92,47 d'acide phosphorique correspondant à 40,68 de phosphore. La détermination de l'azote n'a pu se faire exactement, on en a toujours obtenu trop peu à cause de la formation de l'acide nitreux.

0,193 gr. ont donné à une température 0° et sous la pression 28″ 43,25 c. c. de gaz azote : ce qui donne

pour 100 parties 28,526 d'azote. Si l'on calcule l'azote par différence, alors on trouve pour la composition de la substance :

40,68	phosphore,
24,27	eau,
35,05	azote.
100,00	

On voit par là que, dans aucun cas, la quantité d'azote ne peut être plus grande que 35 pour 100.

Ces nombres conduisent à peu près à la formule :

1 at.	phosphore...	196,155	40,4
2	azote.....	177,036	36,5
1	eau.....	112,479	23,1
		485,670	100,0

Si l'on prend du chlorure de phosphore solide, et qu'on fasse passer ses vapeurs sur du sel ammoniac chauffé, le sel ammoniac est décomposé, et il reste une substance solide, d'un blanc éclatant et résistant au feu. Cette substance peut être considérée comme de l'azoture de phosphore à peu près pur ; elle est identique pour ses propriétés chimiques avec celle que l'on obtient au moyen du chlorure de phosphore liquide, et nous n'avons que peu de choses à ajouter à la description de cette substance. Nous n'avons jamais pu réussir à obtenir cette matière complétement débarrassée de chlore et d'hydrogène même après l'avoir chauffée pendant très long-temps dans un courant de gaz acide carbonique sec ; il restait toujours de 1, 5 à 3 pour 100 de chlore ; en chauffant la

substance avec du cuivre métallique, elle dégageait toujours une petite quantité d'ammoniaque. Cette petite quantité de sel ammoniac, que la substance retient avec tant d'opiniâtreté, n'est pas du tout nécessaire à l'existence de l'azoture de phosphore, comme le remarque M. Rose. La difficulté d'enlever cette dernière partie nous montre qu'il existe une affinité assez forte entre l'azoture de phosphore et le sel ammoniac, et qu'une partie du sel ammoniac ne peut pas être considérée comme un simple mélange.

Cette petite quantité de sel ammoniac contenue dans la substance nous montre aussi pourquoi dans nos analyses, nous avons obtenu un peu moins de phosphore que n'en donne le calcul. Pour déterminer le phosphore, nous avons mêlé l'azoture de phosphore avec de l'oxide de cuivre récemment préparé. Le mélange fut mis dans mon appareil à dessécher et fut chauffé petit à petit jusqu'au rouge sombre; en même temps nous fîmes passer à travers l'appareil du gaz oxigène sec. L'augmentation de poids de l'oxide de cuivre était évidemment dû à l'acide phosphorique qui s'était formé pendant cette opération.

Traités de cette manière,

0,411 d'azoture de phosphore ont donné 0,475 d'acide phosphorique.

0,423 d'azoture de phosphore ont donné 0,495 d'acide phosphorique.

L'une de ces analyses donne pour 100 parties 51,0, l'autre 50,52 de phosphore, ce qui s'accorde suffisamment avec le résultat obtenu par M. Rose. Le mélange d'azoture de phosphore et d'oxide de cuivre devient incandescent pendant qu'on le chauffe et projette des étin-

celles. Le développement de lumière devient plus considérable quand on chauffe la substance dans une atmosphère d'oxigène ; on voit alors se former des traces très notables d'eau et d'acide hyponitrique ainsi que des vapeurs blanches de chlorure de cuivre. Cette détermination du phosphore met hors de doute la formule donnée par M. Rose.

L'azoture de phosphore devient aussi incandescent quand on le chauffe avec de l'oxide rouge de mercure, la masse se fond promptement, en dégageant des vapeurs très abondantes de mercure. Cette masse fondue est du phosphate de mercure qui, par une chaleur plus long-temps soutenue, se décompose complétement et laisse de l'acide phosphorique pur. Chauffé avec le chlorate de potasse, l'azoture détonne avec développement de gaz chlore.

Il ne se dégage ni azote ni hydrogène pendant la formation de l'azoture de phosphore au moyen du chloride de phosphore et de l'ammoniaque, de sorte qu'il faut qu'il se forme encore ici quelque nouveau produit qui a échappé aux premières observations ; car sans cela il serait tout à fait impossible d'expliquer comment la décomposition se fait, à moins que l'azoture de phosphore ne renferme de l'hydrogène ou une plus petite quantité d'azote que n'en donne la formule $P + 2N$. Ces dernières suppositions sont tout à fait inadmissibles. J'ai dit plus haut que l'azoture de phosphore obtenu par voie sèche renfermait de l'hydrogène et du chlore ; il n'est pas douteux que ces deux substances ne soient à l'état d'acide hydrochlorique combiné avec de l'ammoniaque. Par la combustion avec de l'oxide de cuivre, nous avons

obtenu des quantités d'eau tellement variables, qu'il était impossible d'admettre que la substance renfermât un atome d'hydrogène. La formule $P + 2N + H$ donne pour 100 parties 1,5 d'hydrogène, et jamais la quantité d'hydrogène obtenue dans l'analyse ne s'est élevée aussi haut.

Il se forme, en effet, dans la réaction du gaz ammoniaque sur le chloride de phosphore, outre l'azoture de phosphore, un produit nouveau qui présente des propriétés bien remarquables. On peut préparer ce produit soit par voie sèche soit par voie humide.

On l'obtient de la manière la plus facile en saturant le chloride de phosphore avec du gaz ammoniaque non desséché; il se forme une masse blanche et sèche que l'on distille dans une cornue avec de l'eau. Il se dégage avec les vapeurs d'eau, des vapeurs blanches qui se condensent dans le récipient en petits cristaux nacrés. Il faut s'assurer de temps en temps, en mettant un autre récipient, s'il se dégage encore de cette substance. On recueille le tout sur un filtre, on lave et on dessèche à la température ordinaire. Pour avoir la substance tout à fait pure, on la dissout à chaud dans de l'éther, et on laisse la dissolution se refroidir lentement et s'évaporer à l'air libre.

La dissolution dans l'éther donne la substance en longs prismes à six faces, incolores et transparens. Ce corps a l'éclat du camphre, mais il est plus dur et se laisse pulvériser; il est gras et ne se laisse pas mouiller par l'eau.

On obtient ce même produit en faisant passer des vapeurs de chloride de phosphore récemment préparé

sur du sel ammoniac chauffé presque à la température à laquelle ce sel se volatilise. Pour cela on place du chlorure de phosphore solide dans un tube en verre fermé par un bout et ayant trois pieds de long et un demi-pouce de large ; on place ce tube horizontalement dans le long foyer en tôle, que l'on emploie ordinairement dans les analyses organiques, et l'on enfonce ensuite dans le tube des morceaux de sel ammoniac, de manière à en remplir la moitié du tube à partir du chlorure de phosphore. On chauffe d'abord la partie du tube qui renferme le sel ammoniac, ensuite on chauffe le chloride de phosphore avec quelques charbons, de manière que ses vapeurs passent lentement sur le sel ammoniac. Le chlorure est complétement décomposé, il se dégage une grande quantité d'acide hydrochlorique et la partie froide du tube, celle qui dépasse le foyer, se remplit d'une matière blanche cristalline composée en grande partie de sel ammoniac. On coupe cette partie du tube, on la lave avec de l'eau, le sel ammoniac se dissout et la nouvelle substance reste. Ce corps fond à une température supérieure à 100° en un liquide incolore ; à une plus haute température, il entre en ébullition et se distille sans altération. Il répand, quand on le chauffe faiblement, une odeur particulière, mais faible. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il se distingue surtout par sa grande indifférence ; les acides et les alcalis liquides sont sans action sur lui. Si on le chauffe avec un acide ou avec une dissolution de potasse caustique, il se fond, et vient former des petites gouttes huileuses à la surface du liquide, et enfin il se distille et se sublime. Mais, si l'on conduit ses vapeurs sur du

fer métallique chauffé au rouge, alors il se décompose complétement; il se forme une masse cristalline noire, qui, traitée par l'eau, abandonne du chlorure de fer, et laisse du phosphure de fer en poussière noire. Il ne se dégage pas du tout d'hydrogène ni aucun autre gaz, à l'exception de l'azote.

Comme cette substance s'obtient par la réaction du chloride de phosphore sur le sel ammoniac, et que ces derniers composés ne renferment pas d'oxigène, il s'ensuit naturellement que la substance ne peut pas en renfermer non plus. En la décomposant par le fer métallique, on voit qu'elle renferme du chlore, du phosphore et de l'azote. Pour déterminer le chlore, on a fait passer 0,3 gr. de la matière en vapeur sur du fil de fer roulé en spirale et chauffé au rouge. La décomposition fut complète. On coupa le tube et on le mit à digérer dans de l'acide nitrique très étendu; le fer métallique se dissolvit lentement sans développer de gaz, et en laissant un squelette noir de phosphure de fer. On filtra la dissolution et on y versa du nitrate d'argent, ce qui donna 0,711 de chlorure d'argent correspondant à une quantité de chlore de 58,3 pour 100.

0,20 gr. de la même substance brûlés avec de l'oxide de cuivre ont donné, à une température de 0° et sous une pression de 28″, 17,2 c. c. d'azote = 11,2 pour 100. Un second essai en donna 10,1; un troisième, 9,72. L'azote portait une odeur très prononcée d'acide hyponitrique, et la surface du mercure était matte et attaquée.

Si l'on calcule le phosphore par différence, on obtient pour la composition de la substance :

Chlore.....	58,3
Azote (moyenne)....	10,3
Phosphore.....	31,4
	100,0

d'où l'on déduit la formule :

		Pour 100.
$3\,P$.... =	588,465	59,11
$2\,N$..... =	177,036	9,45
$5\,Cl$.... =	1106,625	31,44
	1872,126	100,00

Cette composition du produit accessoire éclaircit complétement la formation de l'azoture de phosphore. En effet, si de 7 at. de chloride de phosphore et de 10 at. d'ammoniaque $= 7\,P + 35\,Cl + 10\,N + 30\,H$ on retranche 1 at. de la nouvelle substance $= 3\,P + 5\,Cl + 2\,N$, il reste $4\,P + 30\,Cl + 8\,N + 30\,H$; si l'on retranche de plus 4 at. d'azoture de phosphore $4\,P + 8\,N$, il reste $30\,Cl + 30\,H$, c'est-à-dire 30 at. d'acide hydrochlorique qui, avec 30 at. d'ammoniaque, forment 30 at. de sel ammoniac.

La formule $P^2\,N\,Cl^3$ s'accorde aussi très bien avec le contenu en chlore, mais elle ne donne que 7,76 pour 100 d'azote, ce qui s'éloigne beaucoup de la quantité donnée par l'analyse. Néanmoins je regarde cette dernière formule comme plus probable que la première. Les deux formules expliquent suffisamment la formation de l'azoture de phosphore; nous laissons à d'autres chimistes à déterminer laquelle des deux est la véritable.

Si l'on sature du chlorure d'arsenic avec du gaz am-

moniaque, on obtient un composé double en poussière blanche, qui diffère essentiellement pour ses propriétés du composé correspondant que donne le chlorure de phosphore.

Ce nouveau corps se dissout complétement dans l'eau. La dissolution saturée à chaud laisse déposer par refroidissement des cristaux blancs, brillans, qui, lavés avec soin, renferment de l'arsenic, du chlore et de l'ammoniaque.

Si on le fait bouillir avec de l'alcool, il se dissout et cristallise de la dissolution, en cristaux cubiques, très transparens. Ces cristaux se comportent exactement comme la substance qui n'a pas été traitée par l'alcool; ils renferment de l'arsenic, du chlore et de l'ammoniaque, ils semblent cependant se dissoudre en plus grande quantité dans l'eau froide qu'avant d'avoir été traités par l'alcool.

Si l'on arrose cette substance avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'acide hydrochlorique, et l'on voit dans la masse des gouttes huileuses et pesantes qui tombent au fond. Ces gouttes sont du chlorure d'arsenic. L'acide sulfurique ne fait que s'emparer de l'ammoniaque.

Nous avons essayé de préparer le chloride d'arsenic correspondant à l'acide arsénique; nous voulions examiner la manière dont il se comporterait avec l'ammoniaque; mais ce chloride n'existe pas, au moins on ne l'obtient pas en chauffant un mélange d'arséniate acide de potasse, de sel marin et d'un grand excès d'acide sulfurique; il se dégage une grande quantité de chlore gazeux, et du chlorure d'arsenic se distille. Cette décom-

position se fait déjà au moment où l'on verse l'acide sulfurique sur le mélange des deux autres substances. On peut conclure de là que l'affinité du chlorure pour le chlore est déjà nulle à la température ordinaire.

(*Extrait des Annalen der Pharmacie.*)

Expériences sur le Volvoce globuleux;

PAR M. HENRI BRACONNOT.

Les volvoces sont, comme on le sait, des animaux microscopiques, dont le corps globuleux et tournant sur lui-même renferme d'autres globules doués de mouvement indépendant de ceux de l'animal et évidemment destinés à le propager.

Ce genre comprend environ seize espèces, dont la plus remarquable est le volvoce globuleux (*Volvox globator Müller*), connu depuis long-temps des naturalistes en raison de sa grosseur, qui permet de l'apercevoir à l'œil nu.

J'ai été conduit à soumettre cette espèce à quelques expériences chimiques sur l'invitation de M. Laurent, professeur à l'école forestière, qui, étant persuadé que ces animalcules ont la plus grande analogie avec la cellule végétale en général, et surtout en particulier avec celles des plantes cellulaires aquatiques, désirait avoir quelques notions sur leurs principes constituans.

Afin de séparer les volvoces globuleux des conferves, parmi lesquels ils vivent dans les eaux tranquilles et

stagnantes, j'ai recueilli une certaine quantité de cette eau dans le mois de novembre. Elle a été versée dans une passoire percée de petits trous, qui a retenu les conferves en livrant passage aux animalcules, qu'il a été facile de séparer par la filtration. Ainsi rassemblés sur le filtre, ils offraient une masse gélatiniforme d'un beau vert. Cette masse, traitée avec de l'alcool chaud, a fourni un liquide d'un vert d'émeraude. J'ai filtré de nouveau; les infusoires n'avaient plus alors qu'une couleur blanchâtre.

Le liquide alcoolique évaporé a fourni un résidu formé, pour la plus grande partie, d'une matière grasse, molle, d'un vert foncé, laquelle a été lavée à plusieurs reprises avec un peu d'eau. Mise en contact avec l'acide nitrique, sa couleur passe au roux. La solution alcoolique de cette matière ne rougit pas le tournesol; elle n'est donc point acide, et ne peut se dissoudre dans la potasse qu'autant qu'elle a été préalablement saponifiée, et, dans ce cas, la couleur verte subsiste encore, pourvu que l'alcali n'ait pas été employé en trop grand excès. On ne peut douter que cette matière ne soit identique avec la chlorophylle des plantes. Elle colore l'utricule qui constitue le corps du volvoce globuleux, et surtout les globules animés qu'il renferme, et qui tendent à s'en séparer par une sorte d'accouchement fort remarquable. Pareillement, la chlorophylle teint les granules (globuline de M. Turpin) disséminés dans l'intérieur des utricules des feuilles, et, comme ces dernières, le volvoce globuleux présente aussi des altérations dans sa nuance, qui, dans quelques circonstances, le font passer du vert au jaune, à l'orangé ou au rougeâtre.

Les eaux de lavage de la chlorophylle du volvoce globuleux ont laissé, par l'évaporation, un léger résidu, dans lequel j'ai pu observer, à l'aide de la loupe, de petits cristaux, dont les uns étaient cubiques et les autres en prismes quadrangulaires. Ce sel était évidemment du chlorure de potassium; il était mélangé à une matière peu azotée, légèrement précipitable par le tannin, et à un sel contenant un acide organique ayant pour base la potasse. Au reste, ce résidu était si peu considérable, que je n'ai pu le soumettre à de plus amples recherches.

Les volvoces globuleux ainsi traités par l'alcool ont été mis en ébullition avec de l'eau, qui a paru avoir peu d'action sur eux. Cependant ce liquide s'est chargé d'une petite quantité d'une matière mucilagineuse, dont nous parlerons dans un instant.

Les squelettes que ces animalcules ont laissés après leur traitement par l'alcool et l'eau bouillante occupaient encore un volume assez considérable.

Ils ont fourni à la distillation beaucoup d'huile pyrogénée et un produit légèrement ammoniacal. L'acide hydrochlorique affaibli bouillant n'a eu d'autre action sur eux qu'en s'emparant d'une petite quantité de phosphate de chaux; mais l'eau alcalisée par la potasse, aidée de la chaleur, les a totalement dissous, en produisant une liqueur épaisse mucilagineuse, dans laquelle les acides ont formé un coagulum.

D'après les propriétés de ce résidu, on voit que, s'il se rapproche du ligneux, on ne peut le confondre avec lui.

Il me reste encore à parler de la matière muqueuse fournie à l'eau bouillante par le volvoce. Desséchée, elle était jaunâtre, demi-transparente; sa solution

aqueuse n'avait point de disposition à se prendre en gelée. Le nitrate de plomb, le sulfate de fer, le nitrate de cuivre, l'eau de chaux, l'eau de baryte, y ont formé des précipités gélatineux abondans. Le tannin a rendu cette solution opaline sans y former de dépôt. La teinture d'iode n'a rien produit de remarquable.

Toutes ces propriétés sont précisément celles que j'ai reconnues autrefois au mucilage du nostoc commun, ce qui doit d'autant moins surprendre, que le nostoc occupe une place intermédiaire entre les végétaux et les animaux.

En résumé, le volvoce globuleux contient les matières suivantes :

1° Squelette d'une nature particulière constituant la majeure partie du corps de l'animalcule;
2° Chlorophylle en assez grande quantité;
3° Mucilage identique avec celui du nostoc;
4° Matière animale soluble dans l'alcool,
5° Chlorure de potassium,
6° Phosphate de chaux,
7° Acide combustible uni à la potasse,
} en petite quantité.

Note sur un Procédé nouveau d'Aimantation;

Par M. Aimé.

La découverte des courans par influence a donné le moyen de produire avec des aimans, disposés convenablement, les mêmes effets de décomposition et de re-

composition chimiques, que ceux que l'on obtient avec la pile de Volta. Ces nouveaux appareils exigent, pour bien fonctionner, des aimans d'une force considérable; aussi, quoique leur emploi soit plus commode que celui de la pile, ces instrumens sont rares à cause de la difficulté que l'on a de trouver de bons aimans. On a donc pensé qu'il serait convenable de publier un procédé qui a fourni des résultats satisfaisans dans les divers essais qui ont été tentés.

Ce procédé consiste à donner la trempe et l'aimantation en même temps au barreau d'acier. Pour arriver à ce double but, on a opéré de la manière suivante :

Une barre, en fer doux, courbée en fer à cheval, a été entourée d'un fil de laiton, couvert de soie; les deux extrémités de ce fil ont été mises en communication avec les pôles d'une batterie voltaïque; on a fait rougir un barreau d'acier d'une longueur égale à la distance des deux extrémités du fer à cheval; puis, ayant saisi le morceau d'acier avec une pince, on a appliqué les deux pôles du fer à cheval sur le barreau, et on les a plongés dans un baquet d'eau froide. Une minute ou deux après l'immersion, on a détaché la barre du fer à cheval et on a recommencé avec d'autres, tirées successivement du feu.

Afin d'empêcher le fil de laiton de se mouiller, on avait eu soin, en trempant l'appareil dans l'eau, d'envelopper les deux extrémités de l'hélice dans un linge recouvert de mastic.

Les bouts du fil conducteur avaient été soudés aux pôles zinc et cuivre de la batterie.

Un seul fil avait été employé; cependant il peut être

préférable d'en réunir plusieurs en faisceau, ou même de prendre un ruban de cuivre recouvert de soie ou de vernis.

Le barreau ne doit pas être détaché trop vite du fer à cheval; il faut attendre que l'intérieur du morceau d'acier ait pris une température peu élevée, afin que les molécules aient le temps de se disposer convenablement pour l'aimantation et la trempe.

La durée de l'immersion varie avec la grosseur du barreau et la température qu'il a en sortant du feu, et elle est dans tous les cas très courte.

En opérant, comme on vient de le dire, on peut se procurer facilement autant de barreaux aimantés qu'on le désire. C'est un moyen commode de préparer les aimans dits en faisceau, et peut-être les aiguilles de boussole, car il donne la faculté d'aimanter presque aussi fortement les barreaux à trempe dure que ceux à trempe douce.

Le procédé d'aimantation qui vient d'être décrit peut s'appliquer aussi à des pierres d'oxide de fer magnétique; seulement, il serait peut-être plus avantageux de ne pas les tremper.

Les deux effets sont à essayer. Dans tous les cas, il est probable qu'on modifierait peu l'état d'oxidation de la surface par une température élevée, surtout en prenant des précautions qu'il est facile d'imaginer pour se garantir de l'oxigène de l'air.

FIN DU TOME CINQUANTE-SEPTIÈME.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	747,07	+ 9,8	98	745,60	+13,1	98	746,78	+11,6	62	750,40	+ 7,5	80	+13,1	+ 6,6	Couvert.	S. O. fort.
2	752,14	+ 8,5	90	752,94	+11,6	80	753,77	+11,0	70	757,67	+ 9,5	85	+11,6	+ 7.8	Nuageux.	O. fort.
3	762,70	+ 4,8	98	763,10	+ 8,8	86	762,30	+10,2	78	763,36	+ 8,0	92	+10,2	+ 4,6	Couvert, brouill. léger.	O.
4	763,46	+ 6,2	92	762,78	+ 9,6	82	762,24	+ 9,8	70	762,80	+ 3,2	94	+ 9,8	+ 3,2	Beau.	S. E.
5	764,06	— 0,8	98	764,32	+ 4,2	80	763.80	+ 7,4	76	764,80	+ 2,2	96	+ 7,4	— 1,5	Beau.	S. E.
6	765,57	— 1,4	99	765,08	+ 3,8	95	764,66	+ 6,8	89	765,43	+ 3,0	99	+ 6,8	— 2,2	Beau.	E.
7	766,14	+ 1,9	100	766,26	+ 5,0	98	765,28	+ 7,2	99	764,97	+ 7,8	99	+ 7.8	+ 1,0	Couvert.	S. E.
8	766,75	+ 8,1	95	767,20	+10,1	79	767,26	+ 7,7	84	770,42	+ 4,5	76	+10,1	+ 4,5	Légers nuages.	O. fort.
9	771,90	+ 2,8	95	771,46	+ 6,8	88	771,13	+ 7,2	80	770,90	+ 2,4	100	+ 7,2	+ 2,0	Nuageux.	S. O.
10	767,08	+ 2,2	100	765,28	+ 5,8	98	763,87	+ 5,6	100	765,80	+ 4,8	90	+ 5,8	+ 1,1	Pluie fine, brouillard.	S.
11	770,07	+ 3,8	88	770,80	+ 4,0	82	771,50	+ 4,4	77	771,90	+ 4,0	100	+ 4,4	+ 3,4	Couvert, brouillard.	N. E.
12	770.78	+ 2,1	100	769,45	+ 4,2	96	768,12	+ 5,8	95	766.72	+ 5,0	99	+ 5,8	+ 1,6	Couvert, brouillard.	N. O.
13	766,50	+ 0,9	80	765,86	+ 2,4	65	765,72	+ 2,4	65	766,16	+ 1,2	66	+ 2,4	+ 0,6	Beau.	N. E. fort.
14	766,18	+ 1,2	65	767,42	+ 2,1	62	767,32	+ 2,3	60	768,35	+ 0,2	90	+ 2,3	+ 0,2	Légers nuages.	N. E.
15	769,82	— 1,5	88	769,60	+ 0,0	86	769,55	+ 0,2	85	770,72	— 1,2	95	+ 0,2	— 1,5	Beau.	N. E.
16	770,35	+ 1,7	98	769,87	+ 2,7	92	769,60	+ 3,8	96	767,66	+ 3,6	82	+ 3,8	+ 1,0	Couvert.	N.
17	758,02	+ 6,3	86	766,40	+ 7,0	76	755,64	+ 4,8	96	756,30	+ 3,8	92	+ 7,0	+ 3,8	Couvert.	N. O.
18	759,06	+ 3,4	85	759,45	+ 3,6	66	760,40	+ 3,0	60	763,82	+ 1,6	80	+ 3,6	+ 1,6	Couvert.	N.N.E. tr.fort.
19	766,03	— 1,8	88	765,40	+ 0,0	80	765,26	+ 2,0	74	765,09	+ 3,5	92	+ 3,5	— 1,8	Beau.	N. E.
20	764.96	+ 3,0	90	764,80	+ 2,3	90	764,62	+ 4,8	84	765,46	+ 4,4	88	+ 4,6	+ 3,4	Quelques éclaircies.	N. N. E. fort
21	766,58	+ 4,0	100	766,58	+ 4,9	80	766,42	+ 3,8	76	767,34	+ 4,2	85	+ 4,9	+ 3,4	Couvert, brouillard.	N.O. très faibl.
22	768,90	+ 5,2	96	769,06	+ 6,9	86	769,10	+ 7,4	80	770,07	+ 4,2	90	+ 7,4	+ 4,2	Couvert, brouillard.	N. O. faible.
23	769,75	+ 0,4	95	769.38	+ 3,6	86	769,14	+ 5,2	80	769,80	+ ,0	90	+ 5,2	+ 0,2	Beau.	N. O.
24	770.12	+ 2,6	91	769,63	+ 4,6	84	769,24	+ 4.4	80	768,46	+ 1,6	96	+ 4,6	+ 1,6	Nuages, brouillard.	N. O.
25	767,57	+ 2,0	90	767,03	+ 4,5	80	766,44	+ 4,6	86	766,90	+ 4,8	96	+ 4,8	— 0,2	Couvert, brouillard.	N. O.
26	769,64	+ 4,5	70	769,90	+ 5,6	62	770,10	+ 5,6	62	771,58	+ 2,0	94	+ 5,6	+ 2,0	Nuageux.	N. E.
27	772,00	— 0,8	98	771,37	+ 2,2	85	770,90	+ 3,7	78	770,27	+ 1,4	92	+ 5,9	+ 2,5	Beau.	E.
28	769,75	— 2,3	93	769,28	+ 0,7	80	768,82	+ 2,0	70	768.62	— 1,1	98	+ 2,0	— 2,8	Beau.	E.
29	767,25	— 0,7	88	765,90	+ 5,4	80	765,05	+ 6,3	72	764,26	+ 2,8	92	+ 6,3	— 1,4	Légers nuages.	E. S. E.
30	763,26	+ 5,9	94	762,80	+ 8,8	78	762,10	+ 8,7	78	761,54	+ 8,2	80	+ 8,8	+ 5,6	Couvert.	S.
31	760.88	+ 7,0	94	759,86	+10,3	80	759,70	+10,8	78	760,05	+10,0	99	+10,8	+ 5,2	Très-nuageux.	S.
1	762,69	+ 4,2	96	762.42	+ 7,9	88	762,11	+ 8,4	81	763,66	+ 5,3	91	+ 9,0	+ 2,7	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	766,18	+ 1,9	87	765,91	+ 2,8	80	765,77	+ 3,4	79	766,22	+ 2,6	88	+ 3,8	+ 1,2	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 1,080
3	767,78	+ 2,5	83	767,34	+ 5,2	80	767,00	+ 5,7	76	767,17	+ 2,8	83	+ 5.8	+ 1,8	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse, 0,840
	765,62	+ 2,9	87	765,29	+ 5,3	83	765,03	+ 5,2	79	765,73	+ 3,5	87	+ 6,2	+ 1,9	Moyennes du mois, + 4,1.	

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES

DANS CE VOLUME.

Mesure absolue de l'Intensité du Magnétisme terrestre; par *Charles Frédéric Gauss*. 5

Réflexions sur un Mémoire ayant pour titre : Examen comparatif de la Garance d'Avignon et de la Garance d'Alsace; par *Robiquet*. 70

Sur la Composition du Nitrobenzide et du Sulfobenzide; par *E. Mitscherlich*. 85

Sur deux Classes particulières d'Atomes de composés organiques; par *E. Mitscherlich*. 92

Sur la Préparation du Mercaptan et l'Éther sulfocyanique; par M. *Justus Liebig*. 98

Procédé pour obtenir l'Oxide de Chrôme cristallisé; par M. *F. Wohler*. 103

Préparation de la Créozote; par *F. Th. Hubschmann*. 105

Réponse à la Note de M. Payen insérée dans le tome LVI

des Annales de Chimie et de Physique, page 370; par M. *Guérin Varry*. 108

Observations météorologiques du mois de septembre. 112

Nouvelles Recherches sur la Chaleur spécifique des Corps solides et liquides; par M. *Avogadro*. 113

Recherches sur la Composition de l'Atmosphère. *Premier Mémoire*. Sur la Possibilité de constater l'Existence des Miasmes. — Sur la présence d'un principe hydrogéné dans l'air; par M. *Boussingault*. 148

Sur les Phénomènes que présente la Lumière dans son passage suivant les Axes optiques des cristaux à deux axes; par *Humphry-Lloyd*. 182

Note sur quelques Appareils propres à simplifier la Démonstration des Phénomènes Électro-dynamiques; par *Auguste Pinaud*. 204

Mémoire sur les Vibrations lumineuses des milieux diaphanes; par *G. Lamé*. 211

Sur une Production artificielle de Cristaux de Feldspath. 219

Observations météorologiques du mois d'octobre. 224

Recherches sur la Nature des Combinaisons décolorantes du Chlore; par *A. J. Balard*. 225

Recherches de Chimie organique. — Sur l'Huile de Cannelle, l'Acide hippurique et l'Acide sébacique; par MM. *J. Dumas* et *E. Péligot*. 305

Sur un Hydrate d'Essence de Térébenthine; par MM. *J. Dumas* et *E. Péligot*. 334

Observations météorologiques du mois de novembre. 336

Mémoire sur l'Électricité produite par le Frottement; par M. *E. Peclet*. 337

Recherches sur quelques unes des Propriétés chimiques des Sécrétions, et sur les Courans électriques qui existent dans les corps organisés; par le docteur *Al. Donné*. 398

Sur l'Acide tannique ; par *J. Liebig*. 417

Lettre de M. Pelouze à M. Liebig sur l'Acide tannique. 423

Sur l'Azoture de phosphore; par *J. Liebig*. 426

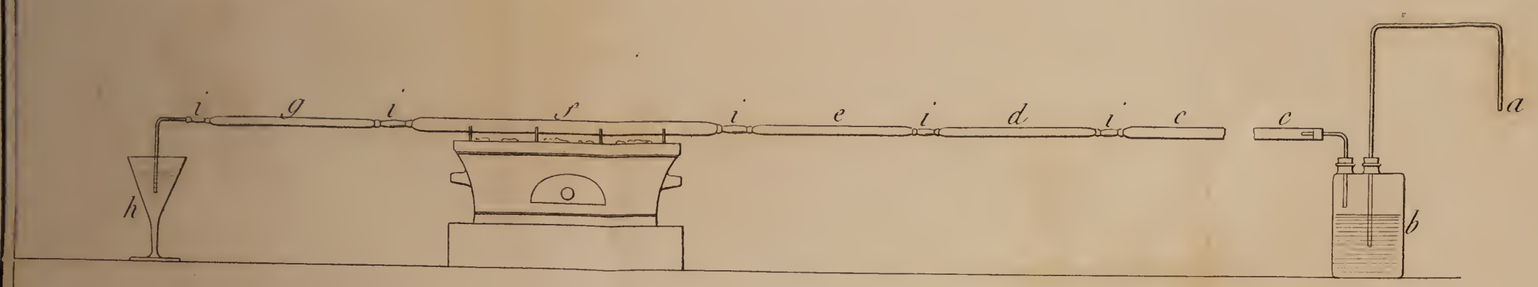
Expériences sur le Volvoce globuleux ; par M. *Henri Braconnot*. 439

Note sur un Procédé nouveau d'Aimantation ; par M. *Aimé*. 442

Observations météorologiques du mois de décembre. 445

FIN DE LA TABLE DU CINQUANTE-SEPTIÈME VOLUME.

Mém. de Mr. Boussingault.



Mém. de Mr. Pinaud.

Fig. 1.

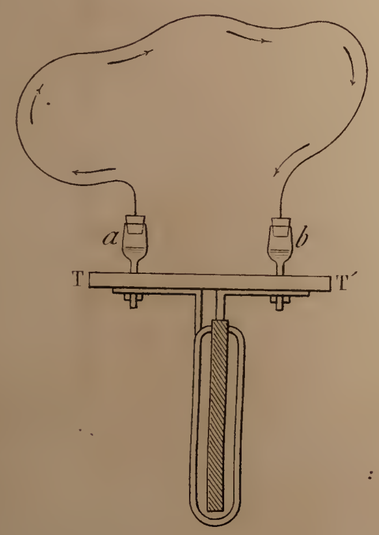


Fig. 2.

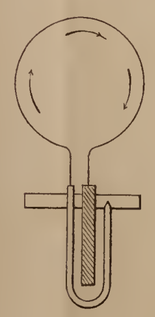


Fig. 3.

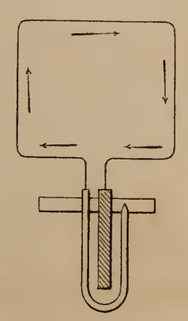


Fig. 6.

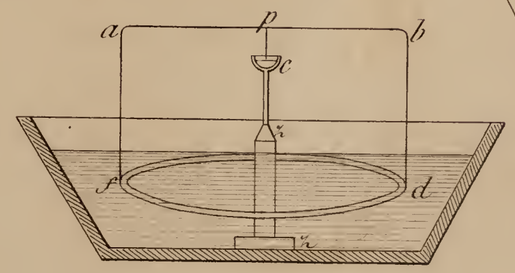


Fig. 4.

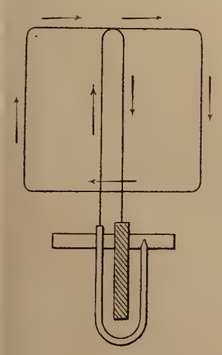


Fig. 5.

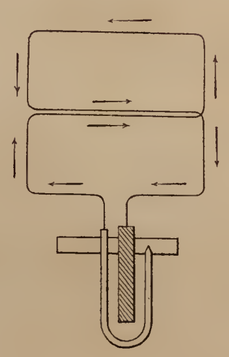


Fig. 7.

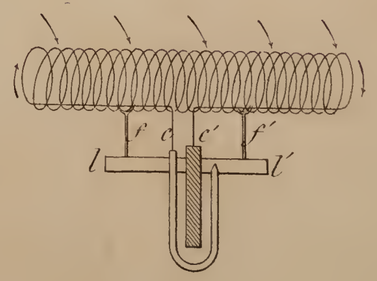
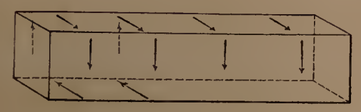


Fig. 8.



Mém. de Mr. Pellier.

Fig. 1.

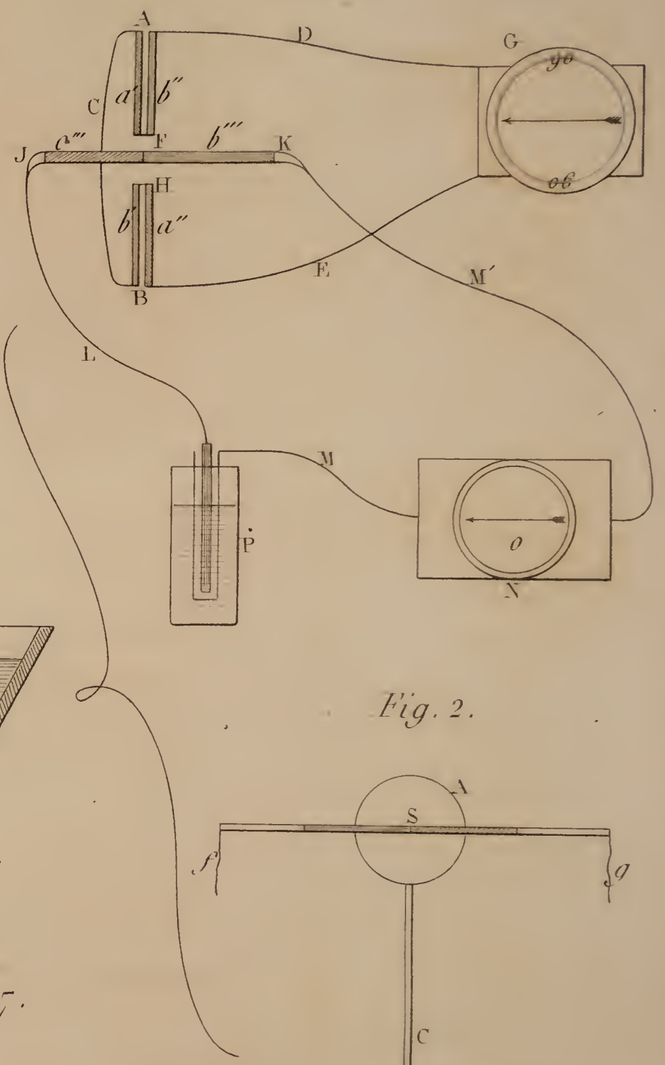
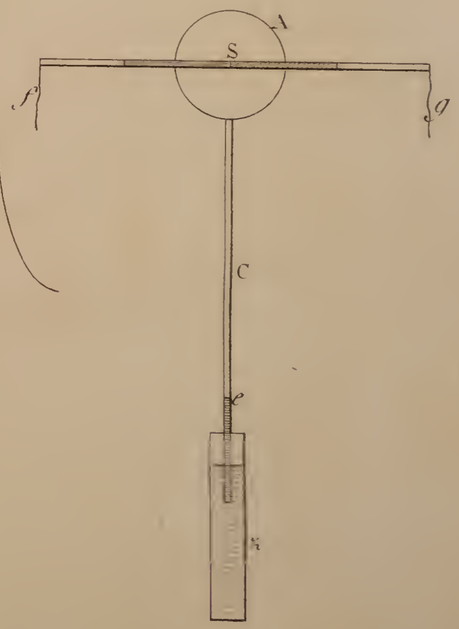
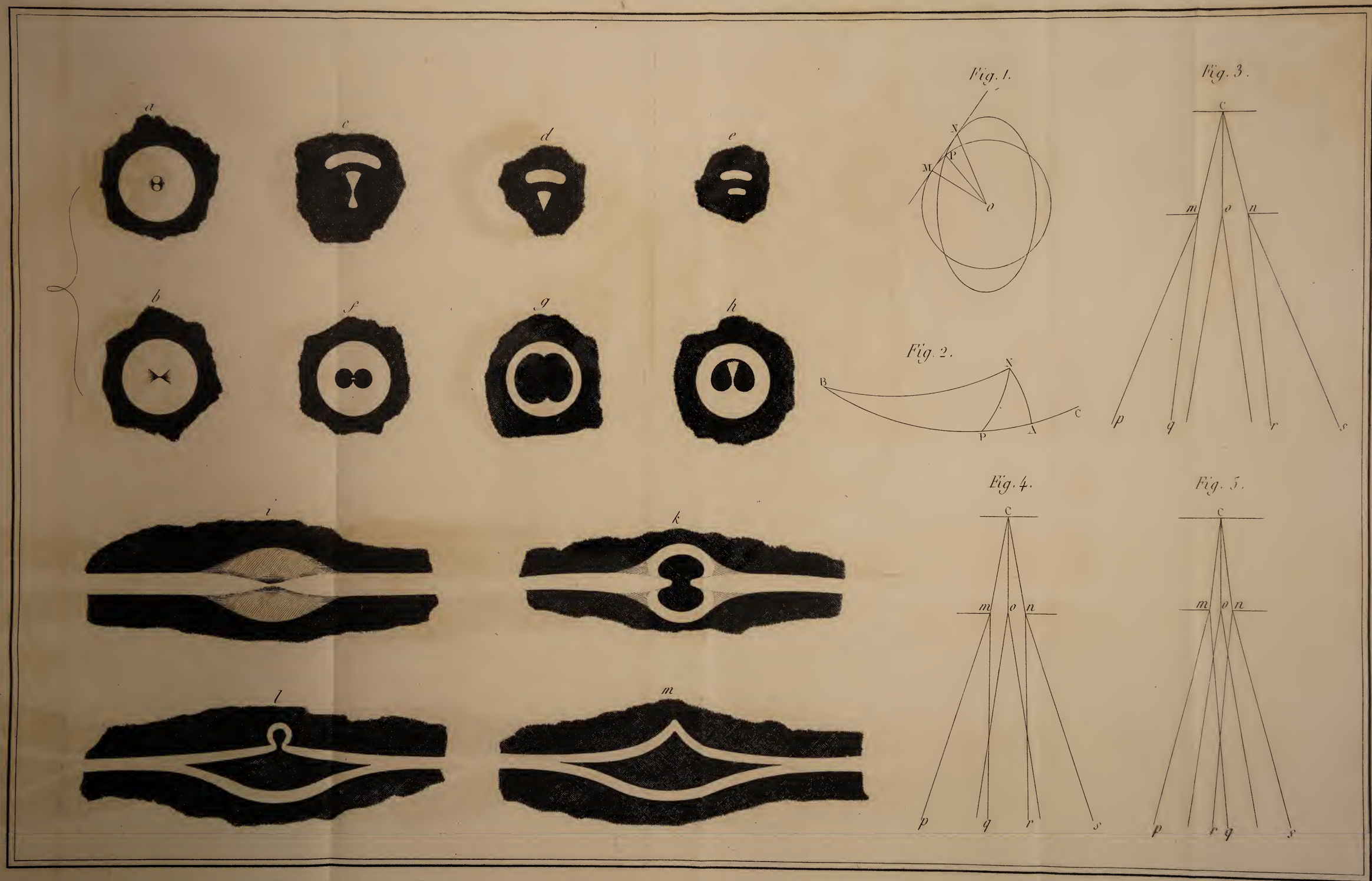


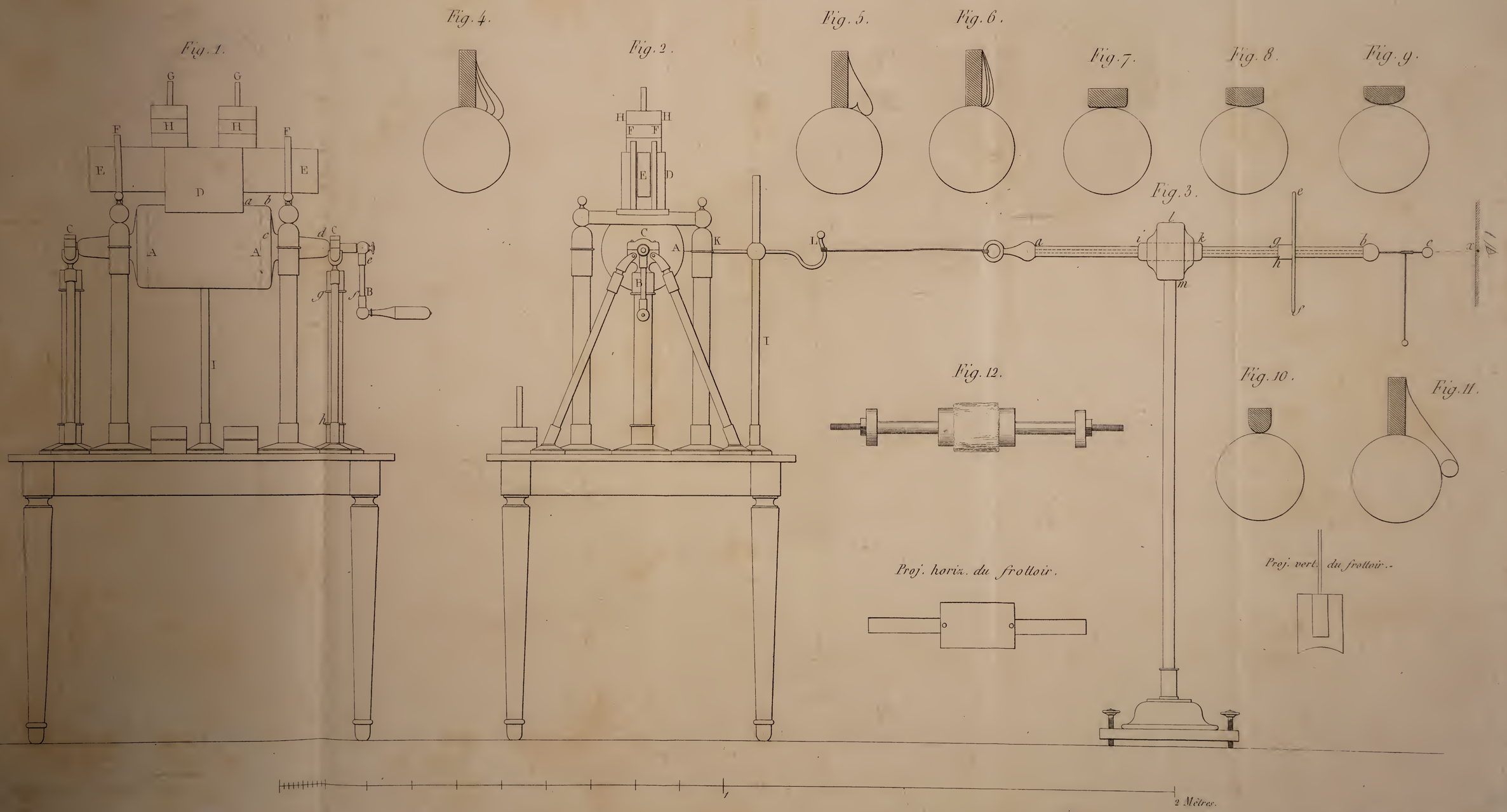
Fig. 2.



Gravé par Le Blanc.



Gravé par Le Blanc.



Gravé par Le Blanc.